



TITLE:

アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張とポゾラン材料によるその膨張抑制効果に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

竹本, 邦夫

CITATION:

竹本, 邦夫. アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張とポゾラン材料によるその膨張抑制効果に関する研究. 京都大学, 1986, 工学博士

ISSUE DATE:

1986-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r5894>

RIGHT:

アルカリ・シリカ反応によるモルタル
の膨張とポゾラン材料による
その膨張抑制効果に関する研究

昭和60年10月

竹 本 邦 夫

アルカリ・シリカ反応によるモルタル の膨張とポゾラン材料による その膨張抑制効果に関する研究

昭和 60 年 10 月

竹 本 邦 夫

目 次

第1章	緒 論	
1.	序 論	1
2.	本論文の構成	4
	参 考 文 献	
第2章	アルカリ・シリカ反応の機構	
1.	序 論	7
2.	在 来 の 研 究	8
3.	実 験 概 要	10
3-1	使 用 材 料	10
3-2	実 験 方 法	10
(1)	微小硬度試験	10
(2)	EDXA分析	11
(3)	膨 張 試 験	11
4.	実験結果及び考察	12
4-1	硬度分布測定によるモルタル中の反応性骨材の反応過程の解明	12
4-2	EDXA分析によるモルタル中の反応性骨材の組成変化の解明	14
4-3	モルタル中の反応性骨材の硬度分布 及び組成の変化とモルタルの膨張量の関係	17
5.	ま と め	19
	参 考 文 献	
第3章	アルカリ・シリカ反応によるモルタル膨張	
1.	序 論	47
2.	在 来 の 研 究	49
3.	実 験 概 要	51
3-1	使 用 材 料	51
3-2	実 験 方 法	51
(1)	モルタルの膨張試験	51
(2)	モデル溶液・反応性骨材間の反応生成物の形態観察	52
4.	実験結果及び考察	54
4-1	反応性骨材の粒度、混入量及び アルカリ量が及ぼすモルタル膨張への影響	54
4-2	アルカリ・シリカ反応によるモルタル膨張の初期変化及び ひびわれの発生状況	58
4-3	反応性骨材の比表面積からみた粒度とモルタル膨張量との関係	59

4-4	反応生成物の形態とモルタルの膨張量との関係	61
(1)	顕微鏡による反応生成物の形態観察	61
(2)	オパールⅠーモデル溶液系の反応生成物の形態と モルタル膨張の関係	62
5.	ま と め	63
	参 考 文 献	
第4章	ポゾラン材料によるアルカリ・シリカ膨張抑制効果	
1.	序 論	95
2.	在 来 の 研 究	97
3.	実 験 概	98
3-1	使 用 材 料	98
3-2	実 験 方 法	99
(1)	モルタルの膨張試験	99
(2)	微小硬度測定及びEDXA分析	100
(3)	混和材を添加したセメントペーストの細孔径分布測定	101
4.	実験結果及び考察	102
4-1	反応性の異なる反応性骨材を用いたモルタルにおける ポゾランによるアルカリ・シリカ膨張抑制効果	102
4-2	硬度分布測定によるモルタル中の反応性骨材の 反応過程に及ぼすポゾラン添加の影響	105
(1)	フライアッシュB(Fb)及びカオリン(K)の場合	106
(2)	焼成カオリン(CK700)及びスラグB(Sb)の場合	106
4-3	EDXA分析によるモルタル中の反応性骨材の 組成変化に及ぼすポゾラン添加の影響	107
(1)	フライアッシュB(Fb)及びカオリン(K)の場合	107
(2)	焼成カオリン(CK700)の場合	108
(3)	スラグB(Sb)の場合	109
4-4	微小硬度測定及びEDXA分析によるモルタル中の反応性骨材の変化 からみたポゾランによるアルカリ・シリカ膨張抑制機構	109
4-5	細孔径分布測定によるセメントペーストのポロシチーに及ぼす ポゾラン添加の影響	111
5.	ま と め	112
	参 考 文 献	
第5章	結 論	155
	謝 辞	

第1章 緒 論

1. 序 論

セメント・コンクリートは建設材料としてその経済性及びすぐれた耐久性等数多くの利点を有していることから、現在では土木建築構造物の主たる構成材の一つとして多量に使用されている。さらに、コンクリートの欠点とされている圧縮強度に比して引張強度が小さいこと及び構造物の種類によっては利点ともなる自重の大きいことなどは、それぞれ鉄筋及びプレストレスコンクリート等の構造様式、繊維、ポリマー及び人工軽量骨材等の新材料の開発によって改善されており、今後ともコンクリートが建設材料として果たす役割は大きいものと思われる。

しかし、近年我国では一般的に半永久構造物と考えられていたコンクリート構造物の一部において早期劣化が認められ、その原因の一つとして従来コンクリート用骨材として比較的良質の川砂利・川砂が供給されていたことよりほとんど問題にならなかったアルカリ骨材反応に起因する膨張及びひびわれの発生によることが報告され、大きな社会問題となっているようである。

アルカリ・骨材反応がコンクリート構造物の劣化の原因として発見されたのは、1940年 T.E.Stanton (1)による米国カリフォルニアにおけるダム及びコンクリート舗装の異常膨張に関する調査・研究報告に因る。それ以来、アメリカを中心にして諸外国ではアルカリ・骨材反応に関する調査及び研究が行なわれてきた。そして、これら多くの研究によってアルカリ・骨材反応は、石灰岩、粘土及び頁岩等のセメント製造原料に由来し、セメントの主構成物のカルシウムリケート及びカルシウムアルミネート等に比較して非常に微量だが避けることができずに含まれるアルカリ（ナトリウム及びカリウム）と骨材中のある種の成分との物理化学反応であるとされている。そして、そのアルカリ反応性鉱物の種類によってアルカリ・骨材反応はアルカリ・シリカ反応（T.E.Stanton, 1940）、アルカリ炭酸塩岩反応（E.G.Swenson, 1957）(2)及びアルカリ・シリケート反応（J.E.Gillott, 1975）(3)に分類されることが明らかになっている。これらの各反応においては反応性骨材の相違があるだけでなく反応及び膨張機構もかなり異っているようである。これら3つの反応のうちオパール、トリディマイト、クリストバライト、玉髄、ある種の石

英及び火山ガラス等の非・低結晶及び結晶構造に欠陥のあるアルカリ反応シリカ鉱物を含んだシリカ質骨材を反応性骨材とするアルカリ・シリカ反応が、最も一般的である。さらに、アメリカ連邦規格ではそれらの反応性骨材を使用する場合、アルカリ骨材反応による膨張及びひびわれが発生しないセメント中のアルカリ量の上限（等価 Na_2O 量 $=\text{Na}_2\text{O}$ 重量百分率 $+0.658\text{K}_2\text{O}$ 重量百分率；0.6%）が規定されているとともに、骨材のアルカリ反応性試験方法が提案されている（ASTM C-289, C-227, C-342, C-586等）。しかし、実際のモルタル及びコンクリートにおけるアルカリ骨材反応の反応及び膨張機構は複雑であり、外部からのアルカリの侵入によっても反応の発生が考えられ必ずしもセメント中のアルカリ量を規定するだけでは、アルカリ骨材反応による被害を防止することは不可能である。また、各アルカリ反応性試験にも多くの問題点があり必ずしも実際のコンクリート材料としての使用実績とは一致しないようである。

また、近年における省エネルギー及び環境公害防止の観点からセメント製造過程の変化及び低アルカリ原料の欠乏により、セメント中のアルカリ量が増加傾向にある。そして、コンクリート製造技術材料の現状からコンクリートの高強度化にともなう低・水セメント比の採用、海砂の使用及び防錆剤としての亜硝酸ソーダ等の添加によるコンクリートの細孔溶液中のアルカリ濃度の上昇が考えられる。さらに、良質骨材の枯渇によって使用実績の無い骨材を使用する機会が多くなり反応性骨材の混入の可能性が高くなったことは、アルカリ骨材反応を助長する危険性を含むものであり実際アルカリ骨材反応、とくにアルカリ・シリカ反応によるコンクリート構造物の被害例が増加しつつあり、世界的にはアルカリ・シリカ反応に対する関心が再び大きくなっているようである。

一方、前述のように我国では過去アルカリ・シリカ反応による被害例が1950年代初期に2～3発見された(4,5)以後被害例の報告はなく、従来我国ではアルカリ・シリカ反応がコンクリート構造物の劣化要因となることはないとの認識が大半を占めていたことより、本問題に対する研究は極めて立ち遅れた状態にある。しかし、最近アルカリ・シリカ反応によるコンクリート構造物の被害例に関する報告が多くなってきているようであり、本問題は特定の地域だけでなく全世界の問題であり我国でも例外でないことが示された。よって、アルカリ・シリカ反応に関する研究の重要性が認識されつつあるとともにアルカリ・シリカ反応の防止対策の確立が切望されている。そのためには、アルカリ・シリカ反応に関する基礎的研究が必要とされている。しかし、アルカリ・シリカ反応に関しては解明すべき問題が多数あると考えられる。

アルカリ・シリカ反応はセメントの水和反応の進行とともに溶出したアルカリイオン及びそれとともなって増加する水酸基イオンを含んだコンクリートの細孔溶液によって反応性骨材が浸されることによって生ずる。コンクリートの異常膨張は、アルカリと反応性骨材間の反応において生成する反応生成物の吸水膨張に起因するとされている。したがって、アルカリ・シリカ反応による膨張量は反応生成物の化学組成及び生成量に依存すると考えられている。しかし、これらのことは複雑な反応系からなるモルタルまたはコンクリート中に存在する反応性骨材において生成する反応生成物及び反応過程を実験的に究明した結果から得られたものではなく、単純な反応系にモデル化した実験及びアルカリ・シリカ反応生成物に類似した合成ゲルに関する実験結果から推測されたものか、仮説であることが多い。しかもそれぞれの実験研究から得られた結果間の差異は小さくないようである。とくにアルカリ・シリカ反応の予測及び防止対策を確立するために必要とされている反応機構に関しては明らかにされなければならない点が多数存在し、実際のセメントマトリックス中に存在する反応性骨材において生成する反応生成物及び反応過程を明らかにすることは非常に重要なことと思われる。

また、アルカリ・シリカ反応によるモルタル及びコンクリートの膨張及びひびわれの発生状況に影響をおよぼす要因はきわめて多様であり、とくに反応性骨材の粒度、混入量及び細孔溶液中のアルカリ及び水酸基イオン濃度によって大きく影響されることは多くの研究者によって報告されており、それぞれの関係において特徴的な現象、いわゆる“ペシマム効果”が認められる。しかし、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張量と反応性骨材の粒度の関係はとくに複雑なようであり、従来の研究結果において得られているペシマム粒度には比較的大きな差異が存在する。これは、各研究における実験条件及び使用した反応性骨材の反応性の相違の影響も考えられるが、反応性骨材の粒径と膨張量との関係について検討する際には、反応性骨材の表面積の差異が大きく関連するにもかかわらず従来の研究においては反応性骨材粒子内部に存在する空隙の量を考慮せずに見かけの表面積の相違について検討しているものと思われる。また、このような点から粒径と膨張量との関係を理解するためには、初期材令におけるモルタルの膨張特性を明らかにすることが重要である。一方、実際の反応性骨材を混入したモルタルの膨張は、各要因が相互に影響し合い一層複雑に変化することが予想されるが、従来このような膨張に影響をおよぼす各種要因の複合効果について明らかにしたものは少ない。さらに、前述したようにアルカリ・シリカ反応による膨張が、反応生成物の物理・化学的特性に依存すると考えられているにも

かかわらず従来の研究においては、実際のモルタル内部に存在する反応生成物の諸特性については実験技術的に種々の困難をとまなうため、まだ不明な点が多いようである。

また、アルカリ・シリカ反応によって被害を受けたコンクリート構造物の補修は非常に難しいことから、アルカリ・シリカ反応の防止対策の確立が望まれている。しかし、使用骨材の品質管理の観点から骨材のアルカリ反応性の判定試験は前述したものも含めて種々提案されているが、反応性骨材を完全に排除する試験方法がない現状では防止対策の一つとしてポゾラン材料の使用が有力視されている。しかし、ポゾランの使用によるアルカリ・シリカ膨張抑制効果は、ポゾランの種類、配合及び反応性骨材の種類等によって大きく異なり、しかも未だ十分解明されていないアルカリ・シリカ反応機構とも密接な関係があることから、ポゾランによりアルカリ・シリカ反応の防止機構は複雑であり不明な点が数多く残っている。

したがって、本研究はモルタル中の反応性骨材の物理的及び化学的变化を実験的に把握することによってアルカリ・シリカ反応機構を明らかにする。そして、反応性骨材の粒度、混入率及びアルカリ量がアルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張におよぼす影響について実験的検討を加える。さらに、アルカリ・シリカ膨張におよぼす各種ポゾランの抑制効果及びその機構を明らかにすることを目的とするものである。

2. 本論文の構成

本論文は、アルカリ・シリカ反応の機構及びアルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張特性を明らかにするとともに、ポゾランによるアルカリ・シリカ膨張の抑制効果に関して論じたものであり、5章からなっている。各章の内容をまとめると次のとおりである。

第2章においては、アルカリ・シリカ反応の機構を明らかにするため従来実験技術的に多くの困難をとまなうことから究明されたことがほとんどない実際のセメントマトリックス中に存在する反応性骨材において生じるアルカリ・シリカ反応の進行過程及び反応生成物の化学組成の変化を、それぞれ微小部分の硬度測定及び最近開発された微小部分分析技術のエネルギー分散型X線分析(EDXA)によって明らかにしている。そして、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張量の経時変化と反応進行過程の関係について検討することによって、アルカリ・シリカ反応における反応と膨張の関連性について一考察を試みた。さらに、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張量に及ぼす反応性骨材の粒径の影響

について反応生成物の化学組成及び生成量との関連性について検討している。

第3章においては、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張及びひびわれ発生に及ぼす要因について実験的検討を加えている。まず反応性骨材の粒度、混入率及びモルタル中のアルカリ量とモルタルの膨張との関係について検討した。とくに初期材令における反応性骨材の粒度とモルタルの膨張特性及びひびわれ発生状況の関係について一考察を試みている。そして、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張に及ぼす反応性骨材の粒径の影響について反応性骨材の内部空隙量を含めた比表面積を考慮して論じるとともに、実際のコンクリート中の細溶液と類似した化学組成をもつ溶液と反応性骨材間の反応生成物の形態とモルタルの膨張との関係について検討している。

第4章においては、各種ボゾラン材料によるアルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張抑制効果及びその機構について述べている。まず、ボゾランによるアルカリ・シリカ膨張抑制効果に及ぼすボゾラン材料の種類、配合及び反応性骨材におけるアルカリ反応性の相違の影響について検討している。そして、2章において示すようにアルカリ・シリカ反応機構を解明するのに有効であった微小硬度試験及びEDXA分析によって、数種のボゾラン添加モルタル中の反応性骨材内部及び周辺の反応生成物の化学組成及び反応の進行過程を明らかにするとともにボゾラン添加ペーストに対して水銀圧入法により測定した細孔径分布により評価したポロシティの変化を考慮し、ボゾランによるアルカリ・シリカ反応の防止機構に関して論じている。

第5章は、第2章から第4章までに得られた結果を要約するとともに今後の問題点を指摘することによって本論文の結論とする。

〔参考文献〕

- 1) Stanton, T.E., Expansion of Concrete Reaction between Cement and Aggregate, Proc. ASCE, Vol.66, pp1781~1811, 1940.
- 2) Swenson, E.G., A Reactive Aggregate Undetected by ASTM Tests, ASTM Bull. 226, pp48~50, 1957.
- 3) Gillott, J.E., Practical Implication of the Mechanisms of Alkali Aggregate Reaction, Proc. Symposium on Alkali Aggregate Reaction,

Preventive Measures, pp213～230, Aug.1975.

- 4) 近藤泰夫, 北川欣一, アルカリ骨材反応に関する研究, セメント技術年報, Vol.5, pp379～398, 1951.
- 5) 村田清逸, 関慎吾, 藤木洋一, アルカリ骨材反応を起こしたコンクリートの一例, セメント・コンクリート, No.220, 1951.

第2章 アルカリ・シリカ反応の機構

1. 序 論

アルカリ・シリカ反応によるコンクリートの膨張は、反応性シリカを含んだ反応性骨材と、細孔溶液中においてセメントの水和反応の進行とともに高濃度になるアルカリ水酸化物（NaOH及びKOH）との反応によって形成される反応生成物（アルカリ・シリカゲル）の吸水膨張に起因するとされている。そして、このようなゲル状生成物の吸水膨張が、ゲルの化学組成及び物理的性質に依存することは度々指摘されている(1)。したがって、アルカリ・シリカ反応による反応及び膨張機構を明らかにするためには、反応生成物の特性について研究することは非常に重要である。しかし、この問題に関する報告例は少ない。さらに、コンクリート内部に存在する反応生成物を研究対象とすることは技術的に難しく、シリカゲルと水酸化アルカリ溶液の混合等の操作によって人工的に合成されたアルカリ・シリカゲルについて、その化学組成と物理的性質との関係からコンクリート中において生成される反応生成物の特性について類推しているのが現状である。しかし、人工的に合成されたアルカリ・シリカゲルの特性は化学組成の変化だけでなく含水量及び拘束条件等によって大きく変化することが報告されている(2)。これらの結果はゲルの合成方法に大きく影響されるようであり、必ずしも複雑なコンクリートの膨張特性の全貌を説明できるものではない。

さらに、実際のコンクリート中において形成される生成物の特性は、反応性骨材の種類、性質及び細孔溶液中のアルカリ濃度等の組合せにより複雑に変化することが考えられ、コンクリート中の反応性骨材－細孔溶液の反応系において生成する反応生成物の組成及び物理的性質について明らかにすることが一層重要になりつつある。とくに、実在の被害コンクリート構造物中の反応生成物において、高カルシウム含有ゲルが確認されていること(3)及びコンクリート中の反応性骨材の周囲にはセメントの水和によって生じた多量の水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）が存在することからも反応生成物の特性に及ぼすカルシウムの役割が従来大きな論争点となっており、この点に関する研究の必要性が大きい。コンクリート中の反応生成物の化学組成に関しては、最近のX線微小部分分析（EPMAもしくはEDXA分析と呼ばれている）の普及にともなって徐々に明らかにされているようである(4,5)が、

前述の論点に関して明確な説明を加えていない。

さらに、アルカリ・シリカ反応による反応生成物の形成過程が反応生成物の膨張性に大きく影響することが報告されている(6)。コンクリート中の反応性骨材におけるアルカリ・シリカ反応の進行過程については、Powers及びSteinourの説(6)とVivianらの説(7)があるが、前者は1つの仮説であり、後者は人工的に合成されたアルカリ・シリカゲルの特性及び反応性骨材を含むモルタルの研磨面または薄片の光学的顕微鏡観察に基づいている。しかし、実際のアルカリ濃度の高いセメントペースト・マトリックス中に存在する反応性骨材における反応過程を実験的に究明した研究はほとんど無い。

また、Vivian(8)及びDiamond(9)の報告によれば、反応性骨材を含んだモルタルにおいて反応性骨材が変色及び柔弱化等のアルカリ・シリカ反応発生の徴候を示しているにもかかわらず、モルタルは膨張しない場合があることから、アルカリ・シリカ反応の発生と膨張の発生が同一視できないと主張している。このような反応過程と膨張過程の関係は、反応生成物の特性と関連することが考えられるが必ずしも明らかにされていない。

本章では、EDXA分析及び微小部分の硬度測定によってセメントペースト中の反応性骨材内部及びその周辺の反応生成物の化学組成と反応の進行過程を明らかにするとともに、モルタルの膨張特性の関係を検討し、アルカリ・シリカ反応の機構について論じる(10,11)。

2. 在来の研究

モルタルまたはコンクリート中の反応性骨材におけるアルカリ・シリカ反応過程にはPowers及びSteinourによって主張されているように、反応は反応性骨材粒子の周辺から内部に向かって進行するという内部進行説(6)がある。しかし、Vivianらはこの内部進行説に批判的な説を述べている(7)。さらに、Pikeらは内部進行説と矛盾するような反応過程をセメントペースト中の反応性骨材に対する顕微鏡観察によって得るとともに、反応は粒子内部から生ずるとしている(12)。このような反応過程に対して相反する説があることについては、実際のコンクリート構造物中に存在する反応性骨材の反応状況が種々変化(3)することから、アルカリ・シリカ反応は反応性骨材の物理的性質によっても大きく影響され、透水性の大きい部分から反応が生じるためであると推測されてもいる(9)。

一方、アルカリ・シリカ反応による反応生成物の化学組成に関する情報は、アルカリ・シリカ反応により劣化したコンクリート構造物または反応性骨材含有モルタル・コンクリー

ト供試体表面に浸出したゲル，及び NaOH ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液と反応性骨材の混合系における反応生成物の化学分析によって得られたものがほとんどある。それらの調査研究によって報告されている反応生成物の化学組成には比較的大きな差異がある。とくに，反応生成物の生成におけるカルシウムの役割に関する相違が大きい。すなわち，Vivian(13)，Idorn(3)，Hansen(14)，Parson及びInslay(15)らは，アルカリ・シリカ反応生成物の生成にはカルシウムはほとんど関係なく，ただ反応によって生成された Na_2O （または K_2O ， $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ）- SiO_2 - H_2O からなる生成物がコンクリート中の空隙及びひびわれ等を通過する際にカルシウムを含むことによって CaO - Na_2O - SiO_2 - H_2O からなる組成を示す二次生成物が形成される場合もあると述べている(3,4)。しかし，アルカリ・シリカ反応による膨張に大きく影響する反応生成物の物理化学的特性はアルカリ及び含水量に支配されるとしている。

一方，Kalousekはモルタルまたはコンクリート中の反応性骨材－アルカリ溶液系では，細孔溶液中のアルカリ及びカルシウム及び結晶性水酸化カルシウムが多量に存在することから，アルカリ・シリカ反応による反応生成物は CaO - Na_2O - SiO_2 - H_2O からなる組成を示すとしている(16)。そして，この反応系で合成した生成物について検討した結果，反応系が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で飽和していると高カルシウム反応生成物ができ，不飽和だと低カルシウム反応生成物ができると述べている。Powers及びSteiner(6)は，Kalousekの研究結果をふまえ，さらに反応性骨材において内部進行型の反応過程を想定し，反応性骨材粒子を取り巻くセメントペースト中の Ca^{2+} イオン及びアルカリイオンの濃度によって両者の反応層を移動する相対的な速さが異なるために，膨張性の高いアルカリ・シリカゲルが生成されることもあれば非膨張性の高カルシウム，アルカリ・シリカゲルが生成されると述べている。一般にこの現象は競合拡散反応仮説と呼ばれている。

ところが，最近コンクリートの細孔溶液中の Ca ， Na ， K 及び OH の各イオン濃度の把握がアルカリ・シリカ反応の機構解明には有効と考えられ，Diamond(17)はLonguet(18)の実験結果に基づいて検討している。その結果，高アルカリセメントペーストの細孔溶液中のアルカリイオン濃度は材令28日までに 0.7ml にも達するが，カルシウムイオン濃度は材令2～3ヶ月までは $0.002\sim 0.003\text{ml}$ と小さいが，材令2～3ヶ月までは細孔溶液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は飽和状態といえる。それ以降では細孔溶液中から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消失してしまい，この時期に生ずるアルカリ・シリカ反応はPowers及びSteinerの説では理解できないと述べている。

また、反応生成物の化学組成とその膨張特性の関係は、アルカリ・シリカ反応による膨張を明らかにするには重要な問題であるが、従来実験的に究明されたことはほとんどない。近年、L.J.Struble(2)は人工的に合成したナトリウムシリカゲル及びナトリウム・カルシウムシリカゲルの非拘束での膨張量及び拘束状態での膨張圧を実測している。しかし、その実験結果によればゲルの組成と膨張特性には明確な関係が認められないと報告している。しかし、シリカゲルとNaOH溶液との反応系ではシリカゲルの容積変化及び溶出シリカ量と反応系の $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比には明確なベシマム効果の存在が報告されている(19)。このように、合成ゲルにおける実験結果には相反するものも少なくないが、これはゲルの合成方法自身の影響が大きいと思われる。

3. 実験概要

3-1. 使用材料

セメントは等価 Na_2O 百分率で0.78%(Na_2O ; 0.38%, K_2O ; 0.61%)の普通ポルトランドセメントである。反応性骨材は石川県赤瀬産のオパール岩石である(図2-1に示すように無定形シリカのほか α -クリストバライト及び石英を含む)。使用した反応性骨材の物理的性質及び化学成分をそれぞれ表2-1及び2-2に示す。本実験では、5-2.5mm, 2.5-1.2mm, 1.2-0.6mm, 0.6-0.3mm, 0.3-0.15mm, 0.15-0.074mm及び0.074mm以下の各粒子径範囲の骨材が得られるようにオパール岩石を破碎した後ふるい分けた。また、非反応性骨材として豊浦標準砂を使用した。尚、本研究で使用した水は全て蒸留水である。

3-2. 実験方法

(1) 微小硬度試験

微小硬度測定用試験片の作製に際して、オパール粒子を埋め込むべきセメント・ペーストの水・セメント比は0.40であり、オパール粒子の混入量はセメント重量に対して0.075とした。さらに、セメントペースト中のアルカリイオン濃度を変化させるために、セメントに対する重量百分率で0及び1.0%のNaOH(試薬)を添加した。粒子径範囲5~2.5mmのオパール骨材に対しては、まず長さ100mm, 幅100mm, 深さ5mmの鋼製型枠中にセメントペーストを均一に詰め込み、オパール粒子を一個づつ粒子間の距離が一様になるように埋め込んだ。その他の粒子径範囲のオパール粒子はセメントペースト中に練り込むこと

によって一様に分布させ鋼製型枠に詰めた。そして、ビニール袋で密封し恒温恒湿室（温度 $20\pm^{\circ}\text{C}$ 、湿度90%）にて24時間静置した後、脱型した各供試体は温度 38°C の蒸気槽中に所定期間貯蔵した。所定材令において各供試体から約30mm平方の大きさに分割したものを、厚さ方向に平行性を保ちながらセメントペースト中のオパール粒子の中央面に達するまで硬質ガラス板上で微粉研磨材を用いて研磨し、このように得た試験片を微小硬度試験に供した。なお、研磨中における反応生成物の溶出防止のために水のかわりに白灯油を使用した。

各試験片の微小硬度は、試験片中のオパール粒子を目視により任意に選択し、寺沢式超微小硬度計（最小荷重 $0.1\mu\text{m}$ 、計測単位 $0.5\mu\text{m}$ 、大洋テスター社）により、オパール粒子の最大径を横断して約 $20\mu\text{m}$ 間隔に測定した。また、硬度測定にはビッカース圧子を使用した。

なお、オパール粒子が粒子径範囲 $0.15\sim 0.074\text{mm}$ 及び 0.074mm 以下の場合硬度測定は粒子が微細なために不可能であった。

(2) エネルギー分散型X線分析（EDXA分析）

硬度試験終了後、真空乾燥した試験片の表面に炭素及び金を蒸着し、走査型電子顕微鏡（島津製作所）で観察しながらセメントペーストとオパール粒子の界面付近に現われるビッカース圧子の痕跡部分（写真2-1）及びその周辺領域をエネルギー分散型X線分析装置（EDAX社）によりNa、K、Ca及びSi元素について点分析を行った（写真2-2）。分析条件は、加速電圧；15Kv、試料電流；1～2nA及びカウント速度・時間；1200%/100秒である。

反応性骨材内部の局所的な化学組成を決定するための検量線は、人工的に合成した均一なナトリウム・シリカゲル、カリウム・シリカゲル及びカルシウム・ナトリウム・シリカゲル(2)に対するEDXA分析によるNa/Si、K/Si及びCa/Siカウント比と炎光及び原子吸光法で決定した $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}$ 及び CaO/SiO_2 モル比の関係から得られた直線式（図2-2）を採用した。

(3) 膨張試験

モルタルの配合は、セメント；骨材；水＝1；0.75；0.4（重量比）とし、微小硬度試験及びEDXA分析用試験片のセメント；オパール骨材比（重量比）と同様の割合となるように全骨材の10%（重量百分率）を反応性骨材によって置換した。モルタル供試体（ $25\times 25\times 285\text{mm}$ ）はASTM C-227に準じて作製し、 38°C の蒸気槽内に貯蔵した。そして、各供試体は膨張量測定のため1日おきに蒸気槽から取り出し、 20°C の恒温恒湿室に4時間静置した。その後供試体の両端に取り付けた標点間隔を最小目盛1/1000mmのダイヤルゲー

ジを備えた長さ測定装置（ASTM C-490に規定）によって測定し、膨張量を求めた。

4. 実験結果及び考察

4-1. 硬度分布測定によるモルタル中の反応性骨材の反応過程の解明

図2-3～図2-7は、それぞれNaOHを添加していないセメントペースト中の粒子径範囲5-2.5mm, 2.5-1.2mm, 1.2-0.6mm, 0.6-0.3mm及び0.3-0.15mmのオパール粒子内部の硬度分布状況を示す。これらの図から、ペースト中の各オパール粒子内部では材令の増加とともに硬度の低下が認められ、この硬度低下状況はオパール粒子の大きさ及び材令によって異なっていることがわかる。オパール粒子の大きい粒子径範囲5-2.5mmでは、材令3日及び28日ともに、硬度の低下領域はセメントペースト・オパール粒子界面に近い部分に限定されており、界面からの距離が大きくなるにしたがって硬度は急に増大することがわかる。しかし、硬度の低下領域は材令の経過によって粒子内部に拡大している（図2-3）。一方、オパール粒子の粒子径の減少とともに、粒子内部における硬度低下領域の占める割合が増加し、粒子径範囲0.6-0.3mm及び0.3-0.15mmでは材令3日において粒子の全域にわたって硬度が小さく、界面からの距離による硬度差も比較的小さいことがわかる。そして、材令の経過とともに一層小さい硬度を示す。これらのオパール粒子内部の硬度分布の測定結果において、硬度の低下によって示されるオパール粒子の軟化はアルカリ・シリカ反応によって生じているものと考えられる。故に、これらの結果、とくに粒径の大きい5-2.5mm径のオパール粒子において粒子の軟化が材令とともに界面から粒子内部に拡大する状況は、セメントペースト中のオパール粒子においてはアルカリ・シリカ反応が材令とともに内部に向かって進行することを示していると思われる。このことは、本実験において使用した密実なオパール骨材に関する限り、コンクリート中のオパール粒子に生じるアルカリ・シリカ反応は、Powers及びSteinerの内部進行説(6)と同様の反応過程を示す。粒子径の小さいオパール粒子でも同様に反応は、界面から徐々に進行すると推測される。しかし、粒子径範囲0.3-0.15mmの場合のように界面から粒子中央部までの距離が非常に小さければ、材令3日でも反応にともなう軟化領域が粒子全体に及ぶものと思われる。

図2-8～図2-10は、セメントペーストと骨材粒子の界面付近の材令にともなう硬度の変化を明らかにするため、それぞれ粒子径範囲5-2.5mm, 1.2-0.6mm及び0.3-0.15mmのオパール粒子・セメントペースト界面付近の硬度分布を示したものである。粒子径範囲5-

2.5mm及び1.2-0.6mmの場合、もとのオパール粒子の硬度に比較して極端に小さい硬度を示す領域は、材令とともに骨材内部に向かって進行する。そして、少なくとも界面より100～200 μ m以内の軟化領域の硬度は28日材令まで材令とともに小さくなる。しかし、両者の軟化領域には相違があり、粒子径範囲1.2-0.6mmの方が粒子内部深く進んでいる。一方、粒子範囲5-2.5mmのオパール粒子における界面より100 μ m以内の部分の材令にともなう硬度低下の割合は粒子径範囲1.2-0.6mmの場合よりも顕著であることがわかる。また、粒子径範囲0.3-0.15mmのオパール粒子では、前述したように材令3日で粒子全体が軟化し、粒子内の部位の相違による硬度の差は比較的小さく、その硬度自体もとのオパール粒子の硬度に比べて非常に小さい値を示している。さらに、材令3日から14日までの材令の経過にともなう硬度の変化は、大きいオパール粒子程明確な関係は認められない。これは、粒子径が小さいので選択する粒子径の影響がより大きいと思われる。しかし、材令28日においては硬度の低下が大きい。

図2-11～図2-13は、各々NaOH添加率1.0%のセメントペースト中の粒子径範囲5-2.5mm、1.2-0.6mm及び0.3-0.15mmのオパール粒子・セメントペースト界面付近の硬度分布を示す。粒子径範囲0.3-0.15mmのオパール粒子内部の硬度分布及び材令にともなう硬度分布の変化はNaOHを添加していないセメント・ペースト中のオパール粒子の場合と大差無いようである。しかし、粒子径の大きいオパール粒子では、NaOHを添加することによってアルカリ濃度が高くなった場合オパール粒子の硬度分布には比較的大きな相違が認められる。粒子径5-2.5mmの場合、各材令における粒子内部の軟化領域が拡大するとともに、材令28日における硬度分布に異なった特徴がみられる。すなわち、界面より約50 μ m以内の部分の硬度は14日材令における硬度よりも大きくなっている。また、粒子径範囲1.2-0.6mmのオパール粒子では、材令14日においてすでに粒子全体が軟化し、その後材令35日まで大きな変化はなく（選択するオパール粒子間での硬度のばらつきのため材令28日は材令14日及び35日より大きな硬度値を示す）、材令42日において急に硬度は低下する。また、5-2.5mm径及び0.3-0.15mm径のオパール粒子では材令28日以後1～2週間以内に各々界面より700 μ mまでの部分（写真2-3）及び粒子全体が液状化し、1.2-0.6mm径のオパール粒子では粒子全体が材令42日以後1週間以内において液状化した。各粒子径の該当材令における硬度分布から明らかなように、界面近傍の粒子の硬度が極端に低下すると（硬度；10程度以下）、その後1～2週間以内にアルカリ・シリカ反応による反応生成物（アルカリ・シリカゲル）は液状化するようにである。

このように、オパール粒子の粒径及びセメントペースト中のアルカリ濃度の相違による粒子内部の硬度分布及び材令にともなう変化状況の相違は、アルカリ・シリカ反応の進行過程が反応性骨材の粒径及びアルカリ量によって影響されることを示している。そして、アルカリ濃度の増加によってアルカリ・シリカ膨張の進行が速くなる。

図2-14及び図2-15は、それぞれNaOH添加率0%及び1.0%のセメント・ペースト中の粒子径範囲5-2.5mmのオパール粒子の湿潤（研磨直後の試料）及び乾燥状態（湿潤状態で硬度測定した後真空乾燥炉内で乾燥した試料）における微小硬度測定の結果を示す。乾燥試料と湿潤試料間の微小硬度の差異は、オパール粒子内部においてアルカリ・シリカ反応によって形成された反応生成物の吸水作用による含水量の相違によって生じたものと考えられ、乾燥試料における硬度の方が大きい。これは、一般にいわれているアルカリ・シリカゲルの剛性が含水量の増加とともに減少する(13)ことと一致する。NaOH無添加のセメントペースト中のオパール粒子内部においては、乾燥試料と湿潤試料間の硬度に大きな相違を示す領域は7日材令までに約75 μ mに達している。しかし、7日材令以後においては、その領域はほとんど拡大していない。また、材令28日におけるオパール粒子内部の軟化領域において湿潤試料の硬度と乾燥試料の硬度がほぼ一致する領域の存在及び乾燥試料と湿潤試料のオパール粒子内部の硬度の差異が比較的小さい材令3日においても界面付近の硬度が、もとのオパール粒子の硬度より相当小さいことから、アルカリ・シリカ反応の進行による粒子の軟化は反応生成物の吸水作用だけでなく、反応生成物の形成自体によっても生じることが推測される。一方、NaOH添加率1.0%の場合乾燥試料と湿潤試料間で硬度に相違が認められる領域はNaOH無添加の場合より広いようである。また、粒子径範囲5-2.5mmのオパール粒子の材令28日における硬度分布において、界面より50 μ m以内の部分の硬度が材令14日における硬度より大きい現象は、両者の乾燥試料において界面より50 μ m以内の部分の硬度がほぼ等しいことからそれぞれ形成された反応生成物の含水量の相違によって生じたものと思われる。

4-2. EDXA分析によるモルタル中の反応性骨材の組成変化の解明

図2-16～2-18は、それぞれNaOH無添加のセメントペースト中の粒子径範囲5-2.5mm、1.2-0.6mm及び0.3-0.15mmのオパール粒子内部における $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ 及び CaO/SiO_2 （モル比）を界面からの距離に対して示す。粒子径範囲5-2.5mmの場合、材令3日及び7日において界面より100 μ m以内の部分に微量のアルカリが浸入し、その後アルカリの粒子内部への浸入量が急激に増加することにより材令14日及び28日における界面

付近の $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$ モル比は大きく、界面から $250\mu\text{m}$ 程度までアルカリが浸入していることがわかる (図 2-16(a))。一方、オパール粒子内部におけるカルシウムの浸入は、7 日までの初期材令においてはほとんど認められず材令 14 日及び 28 日で各々 $150\mu\text{m}$ 及び $200\mu\text{m}$ 程まで浸入している (図 2-16(b))。粒子径範囲 $1.2-0.6\text{mm}$ の場合、アルカリ及びカルシウムともに初期材令より界面からオパール粒子内部へ侵入している。その侵入量及び距離は材令とともに増加しているが、とくに材令 14 日以後に多量のアルカリ及びカルシウムが侵入しており、アルカリの方がより顕著である (図 2-17)。粒径の小さい $0.3-0.15\text{mm}$ のオパール粒子では図 2-18 より明らかなように、アルカリ及びカルシウムはオパール粒子内部に材令によっては比較的多量に侵入しているようである。しかし、前述したように粒径が小さい場合選択するオパール粒子の形状及び寸法の影響が大きく、材令にともなうアルカリ及びカルシウム濃度の変化には明確な関係が認められない。そして、小さい粒径のオパール粒子では初期材令でも Ca 含有量の大きい反応生成物が形成されていることがわかる。

図 2-19～2-21 は、NaOH 添加率 1.0% のセメントペースト中の各粒子径範囲のオパール粒子内部の $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$ 及び $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ モル比の材令にともなう変化を示す。これらの図より、オパール粒子の粒子径によって NaOH の添加による粒子内部のアルカリ及びカルシウム濃度分布の変化は若干異っている。粒子径範囲 $5-2.5\text{mm}$ 及び $1.2-0.6\text{mm}$ の場合、NaOH を添加することによる細孔溶液中のアルカリ濃度の上昇によって初期材令において界面からオパール粒子内部に侵入するアルカリ量が増大し (図 2-19 及び 2-20)、大きいオパール粒子では材令とともに比較的粒子の内部深くまで侵入していることがわかる (図 2-19)。また、カルシウムも NaOH 無添加の場合に比べてそれぞれの粒子において粒子内部に侵入する時期が早く、侵入量も多い (図 2-19 及び 2-20)。しかし、粒子径範囲 $1.2-0.6\text{mm}$ の場合材令 14 日以後のアルカリの濃度分布は大差なく、材令 28 日におけるアルカリ濃度は NaOH 無添加の場合より小さい。カルシウムにおいてもオパール粒子内部の濃度分布には材令とともに次第に Ca が粒子内部に侵入するという傾向は認められない。これは、NaOH 添加率 1.0% においては初期材令におけるアルカリ及びカルシウムの侵入量が多いことから明らかなように、細孔溶液中のアルカリ濃度の上昇する結果、オパール粒子内部でのアルカリ・シリカ反応がより活発に進行している。したがって、 $1.2-0.6\text{mm}$ 径のオパール粒子でも、さらに小さい粒子径の $0.3-0.15\text{mm}$ のオパール粒子について前述したように反対側界面から侵入するアルカリ及びカルシウム

によって影響されるので、14日材令以後では選択するオパール粒子の形状及び寸法が濃度分布に及ぼす影響が材令による差異に卓越するためと考えられる（図2-20）。さらに、図2-22に示すように、材令42日における1.2-0.6mm径のオパール粒子内部のアルカリ及びカルシウム濃度は非常に高く、界面からの距離にともなう各濃度変化は小さく、粒子全体がほぼ均一な化学組成の高Ca含有量のアルカリ・シリカゲルに変化していることがわかる。

粒径の小さい0.3-0.15mmのオパール粒子では、NaOH無添加の場合に比べてオパール粒子内部のアルカリ濃度は大差無く、一方カルシウム濃度は初期材令において低い傾向がみられる（図2-21）。選択するオパール粒子の影響により必ずしも断定することは不可能であるが、粒径の小さい場合、概してオパール粒子内部のカルシウム濃度は粒径の大きい場合より高いが、細孔溶液中のアルカリ濃度の上昇により初期材令において粒子内部へのカルシウムの侵入が抑制されるようである。これは、大きい粒子内部のカルシウムの侵入量に対するアルカリ濃度の影響と一致しない。

以上のセメントペースト中の各種オパール粒子内部のEDXA分析の結果、セメントペースト中の密実なオパール粒子は、セメントペーストとの界面より次第にNa, Kのアルカリが侵入している。そして、Caもアルカリと同様にかなり初期材令より反応するオパール粒子に侵入する。これらの粒子内部に侵入する量は、オパール粒子の粒径及び細孔溶液中のアルカリ濃度により変化するようである。侵入するアルカリは、一般に細孔溶液中のアルカリ濃度が高く、粒子径の小さい方がより粒子内部に及んでいる。しかし、粒径の大きい5-2.5mm径のオパール粒子ではセメントペーストとの界面付近の粒子内部のアルカリ量は比較的高い。一方、カルシウムの侵入量は、粒子径の大きいオパール粒子においては、材令28日まではアルカリ量より少ないが、細孔溶液中のアルカリ濃度の上昇により侵入するカルシウム量が増加している。このことは、Powers及びSteinerが述べている反応性骨材周囲のアルカリ濃度が高い場合骨材内部へのカルシウムの拡散が減少するという仮説(6)と逆の結果となっている。さらに、粒子径範囲1.2-0.6mmのオパール粒子における長期材令での高Ca含有量の生成物の形成は、アルカリ・シリカ反応におけるCaの役割の大きさを示しているものと思われる。

一方、アルカリ及びカルシウムの粒子内部への侵入、とくにアルカリの侵入領域は4.1.で述べた硬度の低下領域とはほぼ一致し、侵入量の増加とともに硬度は小さくなっている。しかし、その硬度の低下割合は反応性骨材の粒径によって異なり、侵入量と硬度には明確な関係

が認められない。また、本実験で用いた密実なオパール粒子におけるセメントペーストとの界面よりNa及びKが侵入するにしたがってオパール粒子は軟化し、材令の経過とともにさらに多量のNa, K, Ca及び水分が侵入し、オパール粒子内部には一様なアルカリ・カルシウム・シリカ生成物が形成されるようにアルカリ・シリカ反応が進行する。そして、その反応生成物は液状化してしまうことがわかった。しかし、粒径が大きいと材令35日程度までには粒子外縁部が液状化しても中心部には未反応核が残存している。しかし、この部分が材令の経過とともに消失するかどうかは本実験の範囲では不明である。このことは、反応性骨材の粒径によってアルカリ・シリカ反応の進行割合が異なることを示すものと思われる。

また、前述のように、粒子径範囲5-2.5mmのオパール粒子において材令28日における界面より50 μ m以内硬度が14日材令の硬度より大きくなるのは、含水量の相違によるものと推測されたが、14日材令以後の多量のCaの侵入がEDXA分析によって認められたことより、Caの存在が反応生成物の物理的性質もしくは吸水性に影響することが推測される。

4-3. モルタル中の反応性骨材の硬度分布及び、組成変化とモルタルの膨張量の関係

図2-23及び2-24は、それぞれNaOHを0%及び1%添加したオパール骨材の粒径別に作成したモルタルの膨張曲線を示す。モルタルのセメントオパール骨材比(重量比)及び水セメント比は、前節の硬度試験及びEDXA分析において用いたモルタルの場合と同様である。これらの図から、材令28日までの各種モルタルの膨張量はオパール骨材の粒径及びNaOH添加の有無によって異っている。オパール粒子の粒径にかかわらず、NaOH添加率1.0%のモルタルの方が膨張量は大きい。そして、5-2.5mm、2.5-1.2mm及び0.074mm以下のオパール骨材を含んだモルタル供試体では、1.2-0.074mmの中間粒度のオパール骨材を含むモルタル供試体より、各NaOH添加量において材令28日における膨張量はかなり小さいことがわかる。また、各NaOH添加量において中間粒度のオパール骨材を含んだモルタルはほとんど同程度の膨張量を示し、粒子径範囲5-2.5mm及び2.5-1.2mmの場合もモルタル中のアルカリ量の増加によって若干の差異の増大がみられるが、NaOH無添加モルタルでは両者の膨張量はほぼ同程度である。一方、粒径が最小である0.074mm以下のオパール骨材を含んだモルタルの膨張は、NaOH無添加ではほとんどみられないが、NaOHを1%添加してアルカリ量を増すとかなりの膨張量を示す。このような反応性骨材の粒径によってモルタル膨張量が異なることはアルカリ・シリカ反応による膨張挙動では度々指摘されていることであり、アルカリ・シリカ反応の反応過程と密接に関係している。

図2-23に示される5-2.5mm径のオパール粒子を含んだNaOH無添加モルタルの膨張曲線において、モルタルは材令7日程度までに収縮し、それ以後膨張している。また、硬度試験において湿潤試料と乾燥試料に対する硬度測定から、前述のようにオパール粒子内部において形成された反応生成物によって吸収された水の量の目安となる両者の硬度差が大きい領域は、材令7日までに界面から約75 μ mにまで達している。それ以後におけるその領域の拡大はほとんどないが、その領域の硬度が材令とともに低下し、湿潤状態で測定された硬度が極端に小さくなること（図2-14）から材令7日以後に多量の水が界面から侵入したと推測され、一連のEDXA分析により多量のアルカリ及びカルシウムがオパール粒子に侵入するのも材令7日以後であり（図2-16）、モルタルの膨張開始時期と一致している。

一方、Vivian(7)及びDiamond(8)によって観察されているように本実験でも、モルタルの膨張がみられない材令7日までにおいてもオパール粒子内部では界面からアルカリの侵入とともに硬度の低下が認められ、アルカリ・シリカ反応が進行していることが確認できる。このように、アルカリ・シリカ反応による膨張は、モルタル中のオパール粒子に生じている反応がある程度進行し、形成された反応生成物が多量の水を吸収した後に大きくなる。これらの事実は、Diamondが主張している膨張過程は反応過程が十分進行した後に現われるという説(20)とも一致する。

次に、オパール粒子の粒径の相違により認められたモルタルの膨張量の変化に関連して、モルタルの膨張と反応生成物の組成との関係について検討する。図2-25及び2-26は、それぞれNaOH添加率1.0%の材令14日におけるセメントペーストマトリックス中のオパール粒子内部の $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$ モル比及び $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ モル比の分布を示す。粒子径範囲5-2.5mmのオパール粒子に代表される大きい粒子においては、アルカリ及びカルシウムの侵入は、粒子とセメントペースト界面の近傍に限られているが、膨張量が大きい中間粒子径に属するオパール粒子では、粒子全体がゲルとなっていることがわかる。EDXA分析の結果は選択するオパール粒子によってかなり変動するので、ゲルの化学組成と膨張量との関係は明確ではない。しかし、反応性骨材量の少ない場合のこれらの実験結果に関するかぎり、粒子径による膨張量の相違は生成ゲル量の差によるものと思われる。さらに、図-27及び図2-28に示すように、粒子径範囲5-2.5mm及び1.2-0.6mmのオパール粒子内部の軟化領域の変化は、それぞれモルタルの膨張量の増加状況と対応している。しかし、これらの結果は、1ヶ月程度までの短期間におけるものであり、さらに長期間の実

験が必要である。さらに、NaOHの添加によるモルタルの膨張量の増加に関しては、粒径の大きい場合は、NaOHの添加によるオパール粒子内部の軟化領域の拡大が認められ（図2-8及び2-11）、前述のゲル生成量の相違によって説明できる。しかし、粒子径の小さい場合NaOHの添加にかかわらず粒子全体が軟化し、材令にともなう変化にも大差ないこと（図2-10及び2-13）から、ゲルの化学組成及び物理的性質が関係するものと考えられる。しかし、アルカリ・シリカゲルの剛性が含水比に極めて鋭敏であること(1)及び非平衡状態にある反応生成物の膨張挙動が化学組成のわずかな変化で異なること(2)等を考慮すると、これらの問題を解決するにはさらに詳細な実験研究が必要と思われる。

5. ま と め

本章では、EDXA及び微小部分の硬度測定によってセメントペーストマトリックス中のオパール粒子内部及び周辺の反応生成物の化学組成及びアルカリ・シリカ反応の進行過程を明らかにするとともに、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張特性との関係を検討した。以下に得られた結果を要約し、本章の結論とする。

- (1) セメントマトリックス中のオパール粒子内部の微小硬度測定によって、もとのオパール粒子の硬度より小さい硬度を示す軟化領域の存在が認められた。そして、本実験において使用した密実なオパール粒子ではこの軟化領域はセメントペーストとの界面から粒子内部に向かって拡大することが認められ、アルカリ・シリカ反応がPowers及びSteinourの内部進行説と同様の反応過程を示すことが明らかになった。
- (2) オパール粒子における軟化の進行割合は、オパール粒子の粒径及び細孔溶液中のアルカリ濃度によって異なり、材令1ヶ月程度においてはオパール粒子の粒径が大きい場合界面近傍部分のみが液状化し、粒径が小さくなると粒子全体が液状化することがわかった。
- (3) オパール粒子の軟化は、EDXA分析の結果からセメントペーストとの界面よりNa及びKが侵入することによって生じることが明らかになるとともに、吸水量によっても影響される。また、Caの侵入もかなり初期材令から認められるが、大きい粒径のオパールではアルカリ（Na, K）に比べてカルシウム（Ca）の侵入量が少ない。しかし、粒径が小さくなると高Ca含有アルカリ・シリカゲルが生成されることがわかった。
- (4) アルカリ・シリカ反応による膨張は、オパール粒子の軟化がある程度進行した後、さらに多量のアルカリ・カルシウム及び水の侵入する時に増大することが明らかになった。

しかし、反応性骨材の粒径によるモルタル膨張量の差異は、生成ゲルの化学組成よりむしろ生成されるゲル量に依存することが推測された。

(5) 本実験で用いた微小硬度測定及びEDXA分析は、モルタル中の反応性骨材における物理化学変化を直接的に把握することを可能にし、アルカリ・シリカ反応の機構を解明するためには有効な手法である。しかし、本実験で用いた赤瀬産オパールのようにアルカリ反応性が大きい反応性骨材では、反応の進行にともなうオパール粒子の硬度低下が大きいことから各試験用試料作成における研磨過程で破損し、分析等が不可能であった。したがって、本実験では微小硬度測定及びEDXA分析は初期材令（材令1ヶ月程度）の範囲に限定された。しかし、本方法の有用性、及び長期にわたるセメント中の反応性骨材の変化を明らかにすることの重要性を考慮すると、研磨方法の改善等による硬度測定または樹脂含浸等による固化試料に対するEDXA分析法の考案は今後の大きな課題である。

〔参考文献〕

- 1) Vail, J.G., Soluble Silicates-Their Properties and Uses, Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.
- 2) Struble, L.J., Swell and Other Properties of Synthetic Alkali-Silica Gel, Thesis of Master Science, 1979.
- 3) Idorn, G.M., Studies of Disintergrated Concete-Part 1, Progress Report N2, Committee on Alkali Reactions in Concrete, Danish, Nat. Inst. of Build. Res. and Acad. of Tech., pp27~30, 1961.
- 4) Knudsen, T. and Thanlow, N., Quantitative Microanalyses of Alkali Silica Gel in Concrete, Cem. and Concr. Res., Vol.5, pp443-454, 1975.
- 5) Baker, A.F. and Poole, A.B., Cement Hydrate Development at Opal-Cement Inter faces and Alkali Silica Reactivity, Q.J.Eng., Vol. 13, pp249~254, 1980.
- 6) Powers, T.C. and Steinour, H.H., An Interpretation of Some Published Resarches on the Alkali Aggregate Seaction, Part 1, ACI Journal, Proc. Vol.51, pp497~514, Feb, 1955.

- Part II , ACI Journal, Proc. Vol.51, pp785~811, April, 1955.
- 7) Jones, R.H. and Vivian, H.E., Studies in Cement Aggregate Reaction IX, Some Observations on Mortar Containing Reactiving Aggregate, C.S.I. R.O. Bull. No, 256, pp 1~12. 1950.
 - 8) Vivian, H.E., Studies in Cement Aggregate Reaction, X, The Effect on Mortar Expansion of Amount of Available Water in Mortar, C.S.I. R.O., Bull. No, 256, pp21~30, 1956.
 - 9) Diamond, S., Mechanisms of Alkali-Silica Reaction - A Review and Reassment, Unpublished.
 - 10) 川村満紀, 竹本邦夫, 榑場重正, EPMAおよび超微小硬度測定によるアルカリ・シリカ反応機構の解明, 第4回コンクリート工学年次講演会論文集, Vol.4, pp33~36, 1982.
 - 11) Kawamura, M., Takemoto, K. and Hasaba, S., Application of Quantitative EDXA Analyses and Microhardness Measurements to the Study of Alkali-Silica Reaction Mechanisms, Proc. 6th Int. Conf. ALKALIS IN CONCRETE, Copenhagen, pp167~174, 6, 1983.
 - 12) Pike, R.G., Hubbard, D. and Insley, H., Mechanisms of Alkali Aggregate Reaction, ACI Journal, Proc. Vol.52, pp13~34, Sept. 1955.
 - 13) Vivian, H.E., Studies in Cement Aggregate Reaction XV. The Reaction Product of Alkalies and Opal, C.S.I.R.O., Bull.No, 256, pp60~82, 1950.
 - 14) Hansen, W.C., Studies Relating to Mechanism by which AlkaliAggregate Reaction Produces Expansion in Concrete, ACI Journal, Proc. Vol.40, No.3, pp213~227, 1944.
 - 15) Parsons, W.H. and Insley, H., Aggregate Reaction with Cement Alkalies, ACI Journal, Proceedings, Vol.44, No.8. Apr.1948.
 - 16) Kalousek, G.L., Studies of Portions of the Quaternary System Soda-Lime-Silica-Water at 25°C, J. Res. N.B.S.Vol.32, pp265~301, June, 1959.
 - 17) Diamond, S., Long-Term Status of Calcium Hydroxide Saturation of Pore Solution in Hardened Cements, Cem. and Concr. Res., Vol.5, pp607

~616, 1975.

- 18) Longuet, P., Burglen, L. and Zelwer, A., la Phase Liquide du Ciment Hydrati, Pev. des Materiaux de Construction at des Travaux Publics, Ciment at Betons, No.676, pp35~41, 1973.
- 19) Dent Glasser, L.S. and Kataoka, N., The Chemistry of Alkali-Aggregate Reaction, Proc. 5th. Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S252/23, 1981.
- 20) Diamond, S., Barneyback, R.S. and Struble, L.T., On the Physics and Chemistry of Alkali-Silica Reaction, Proc. 5th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S252/22, 1981.

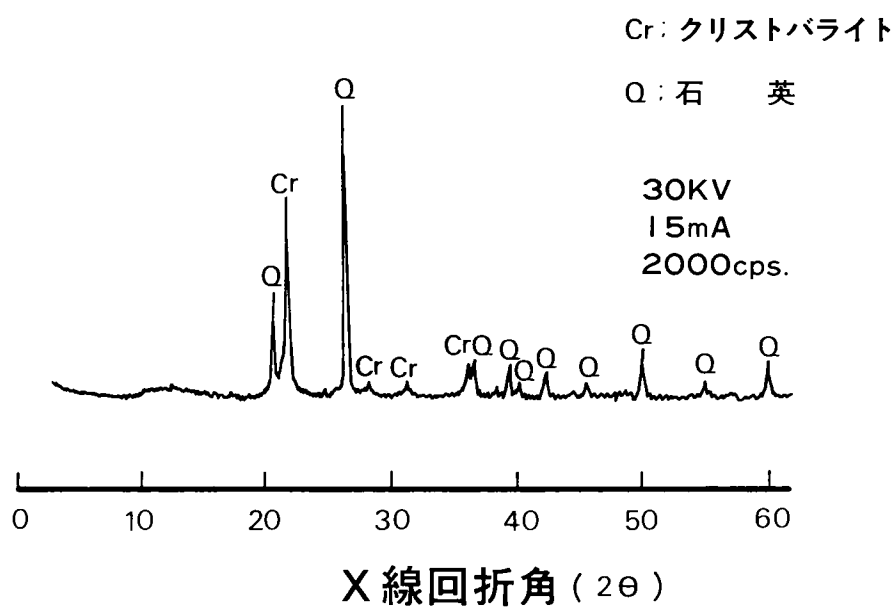


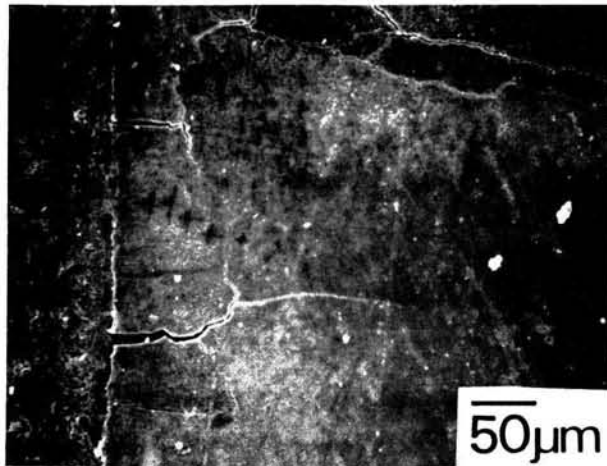
図2-1 反応性骨材(赤瀬産オパール)のX線回折図

表2-1 反応性骨材(赤瀬産オパール)の比重及び吸水率

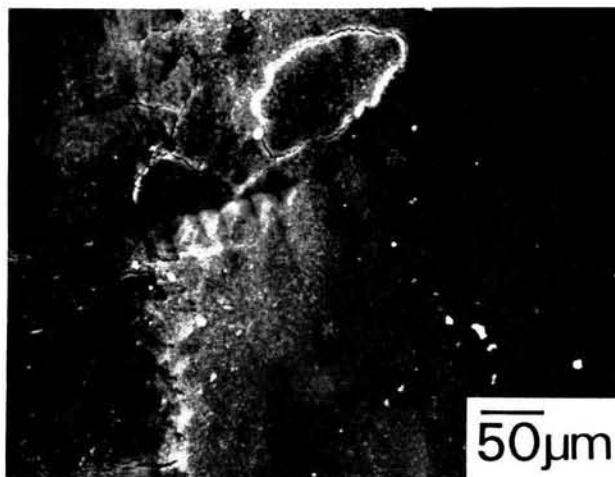
比 重	2.29
吸水率 %	1.79

表2-2 反応性骨材(赤瀬産オパール)の化学組成及びASTM試験結果

lg.loss	1.9
SiO ₂	94.4
Al ₂ O ₃	1.9
Fe ₂ O ₃	0.5
CaO	0.0
MgO	1.2
Na ₂ O	0.44
K ₂ O	0.69
SO ₃	0.0
Rc(mM/l)	158
Sc(mM/l)	558

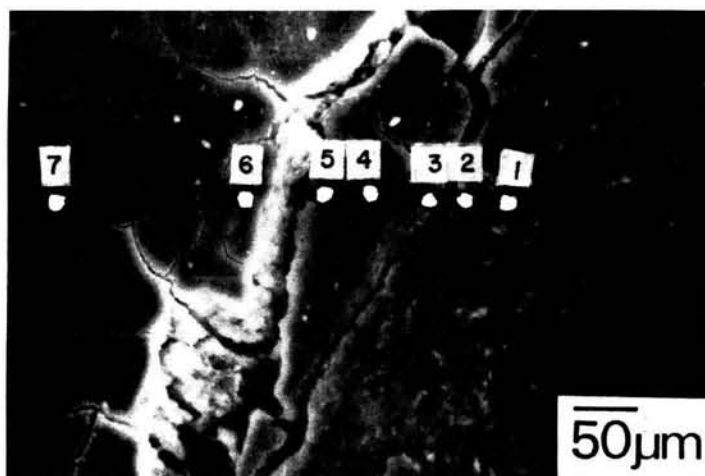


(a)

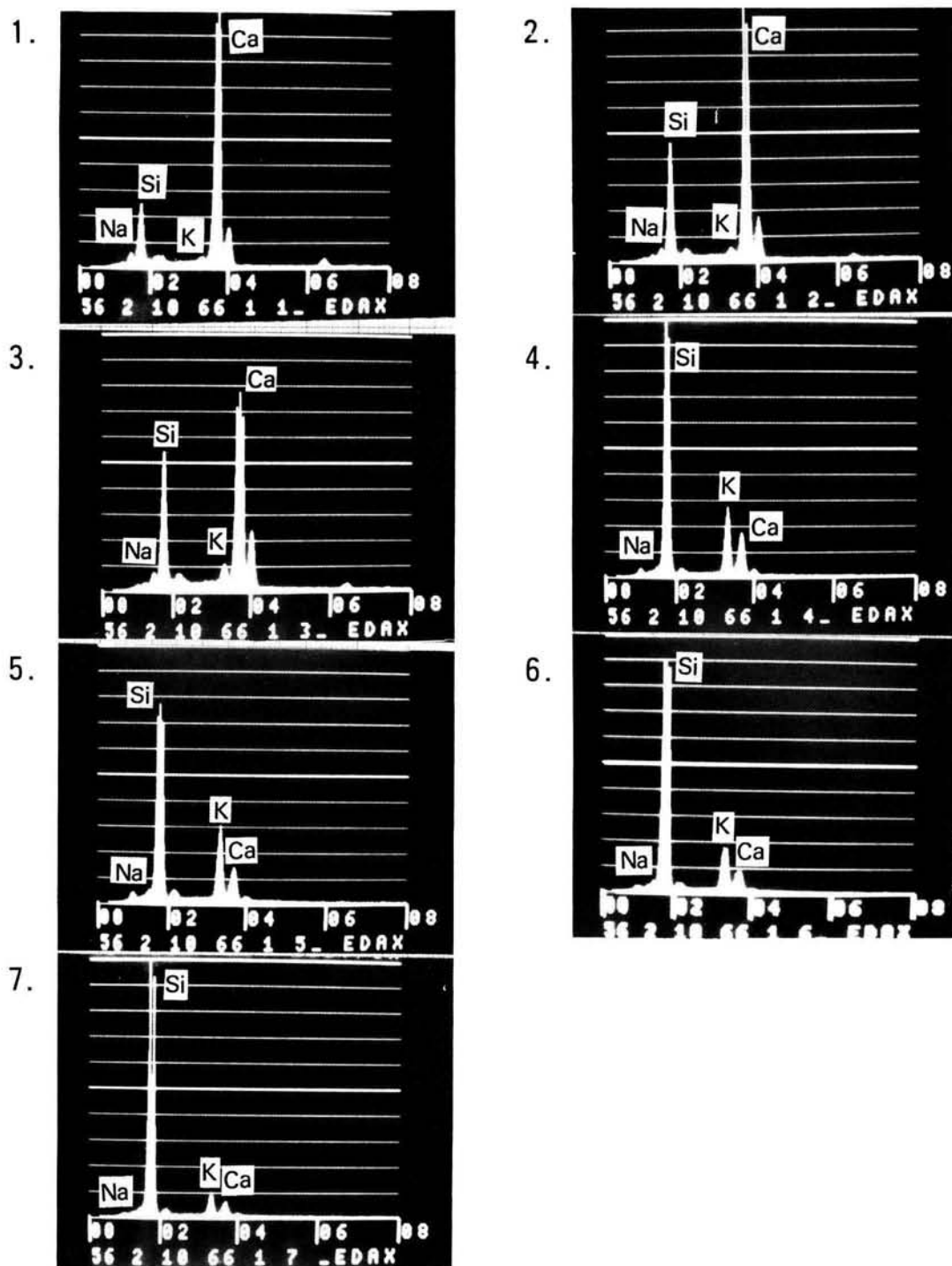


(b)

写真2-1 微小硬度試験におけるビッカース圧子の痕跡



(a) 分 析 点
写真2-2 EDXA分析



(b) 点 分 析
写真2-2 EDXA分析

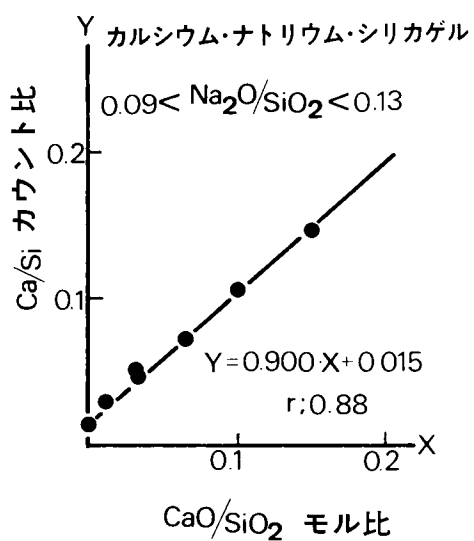
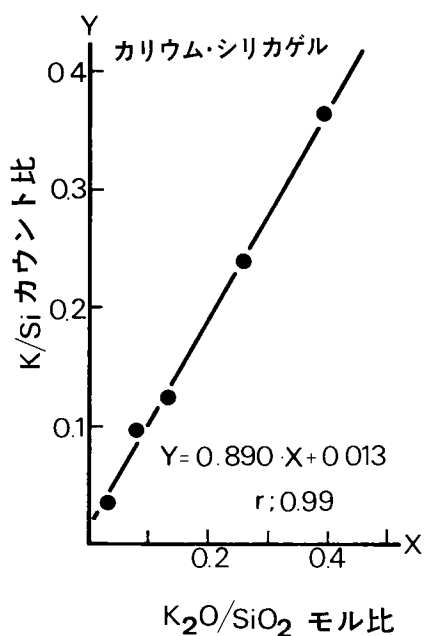
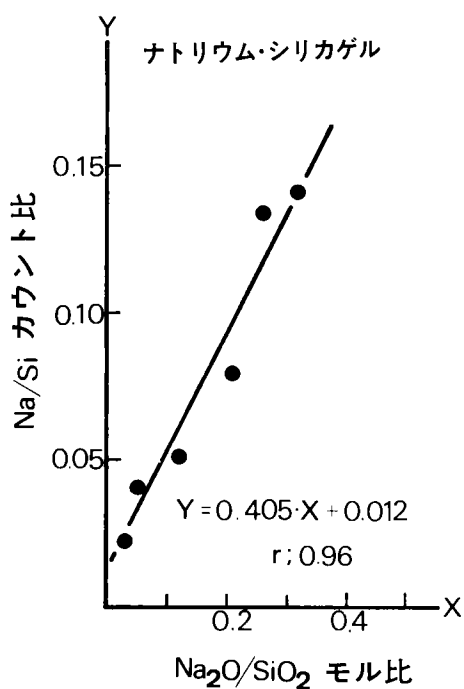


図2-2 検量線

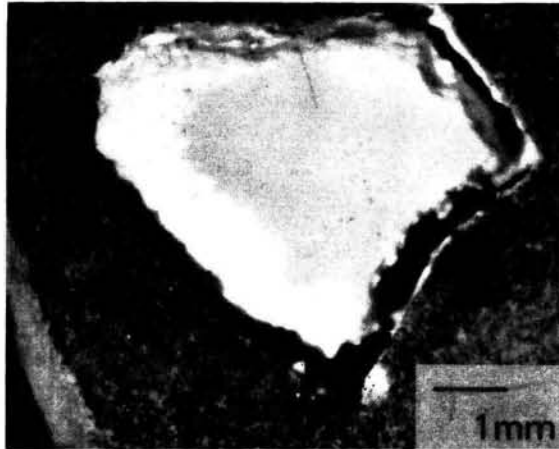


写真2-3 5-2.5mm粒子径範囲のオパール
粒子における界面近傍の液状化
(材令：35日)

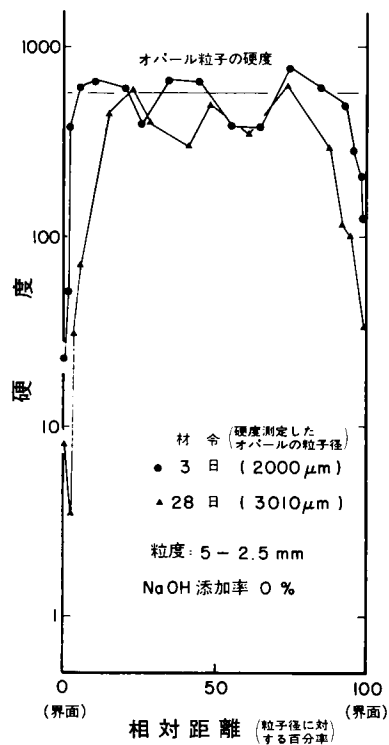


図2-3 オパール粒子内部の硬度分布

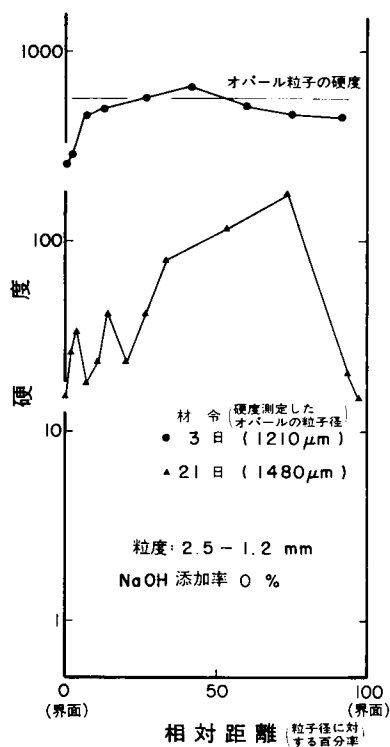


図2-4 オパール粒子内部の硬度分布

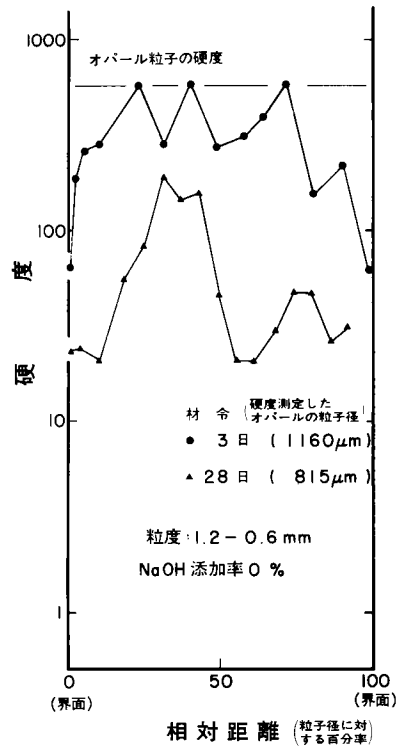


図2-5 オパール粒子内部の硬度分布

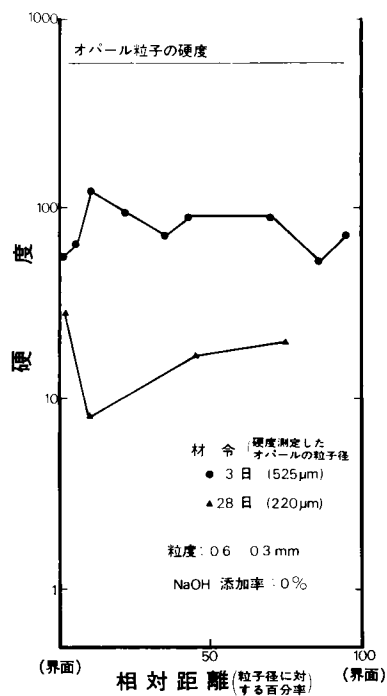


図2-6 オパール粒子内部の硬度分布

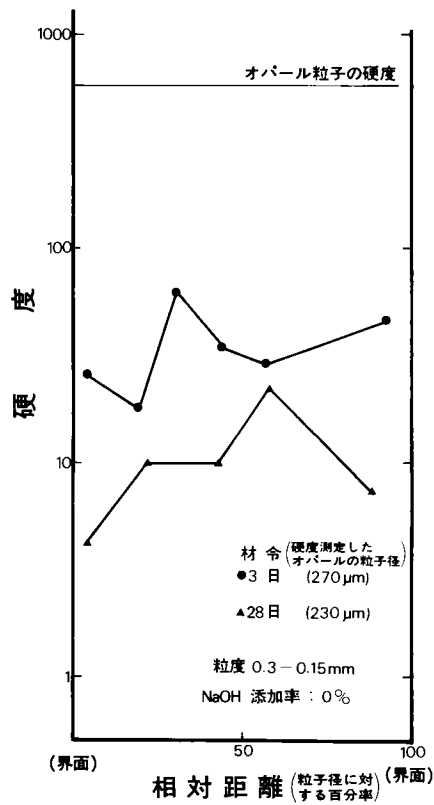


図2-7 オパール粒子内部の硬度分布

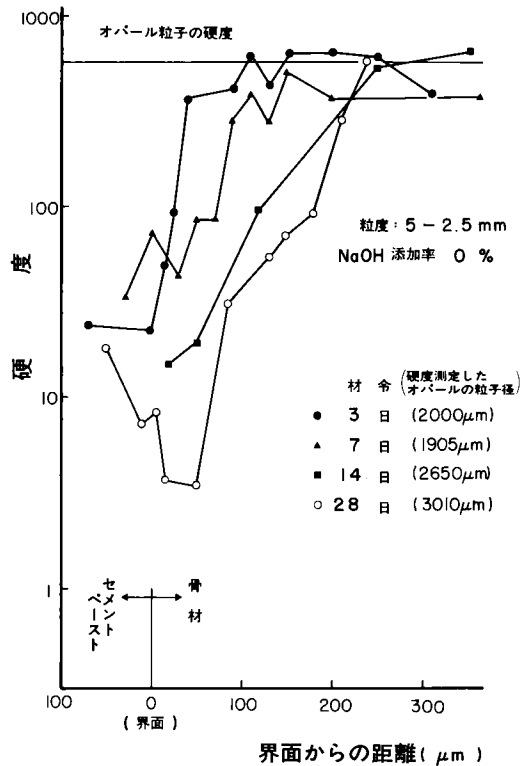


図2-8 界面近傍での材令にともなう硬度分布

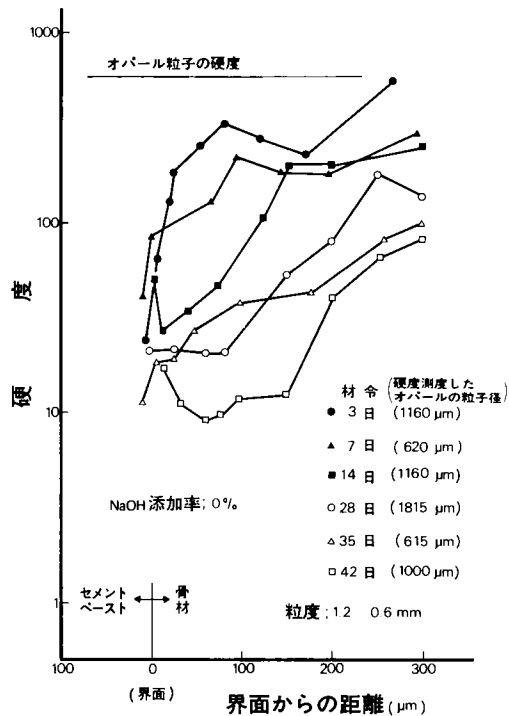


図2-9 界面近傍での材令にともなう硬度分布

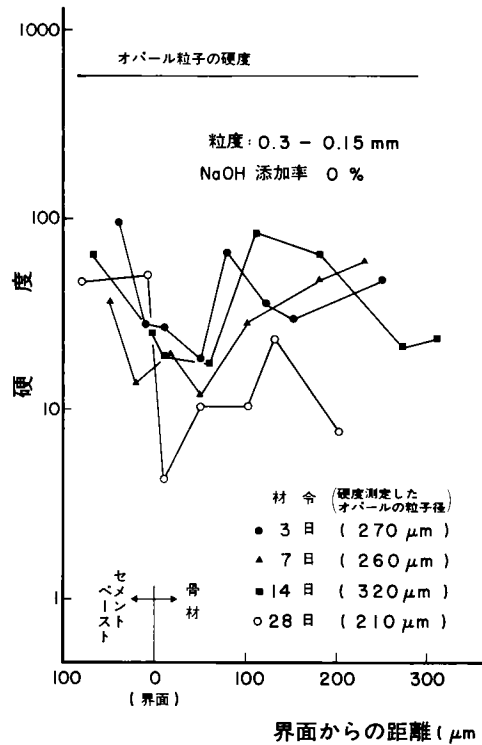


図2-10 界面近傍での材令にともなう硬度分布

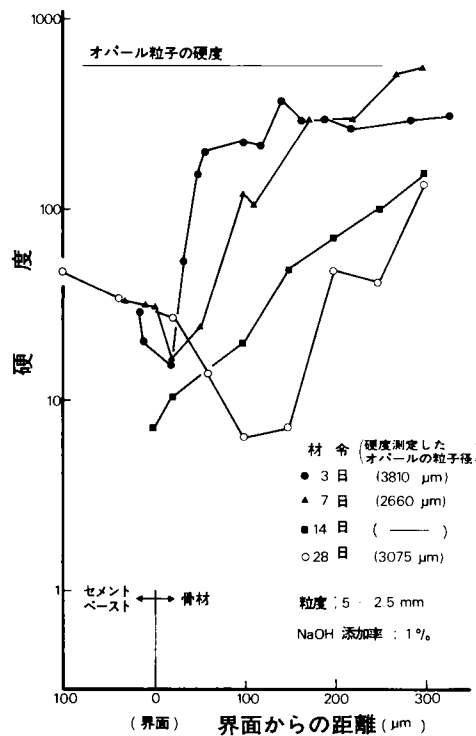


図2-11 界面近傍での材令にともなう硬度分布

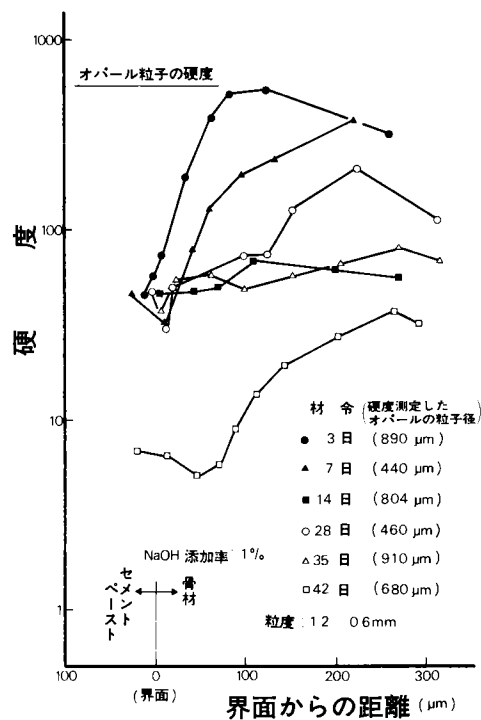


図2-12 界面近傍での材令にともなう硬度分布

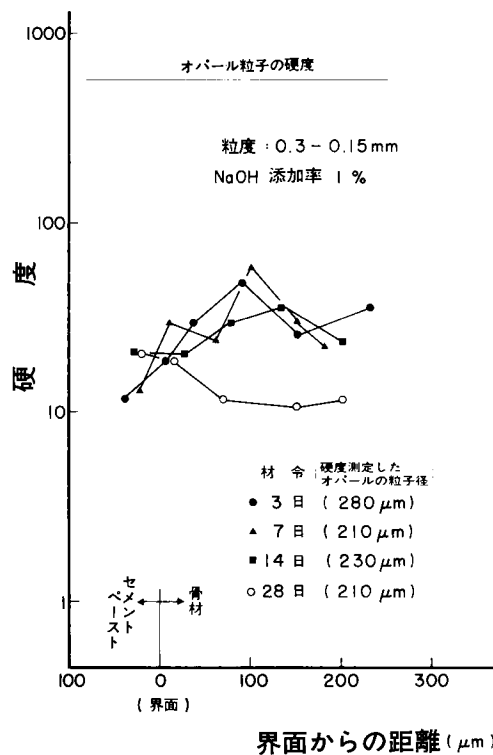


図2-13 界面近傍での材令にともなう硬度分布

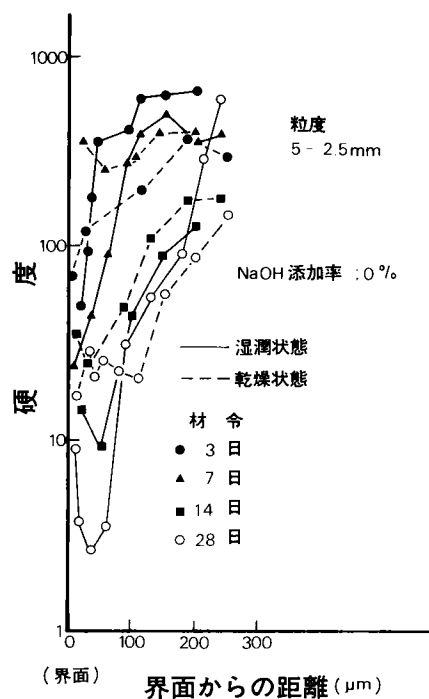


図2-14 湿润状態と乾燥状態におけるオパール粒子内部の硬度分布

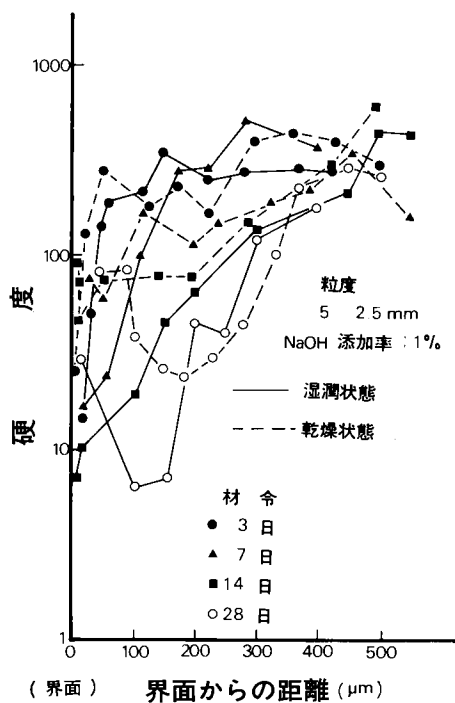


図2-15 湿润状態と乾燥状態におけるオパール粒子内部の硬度分布

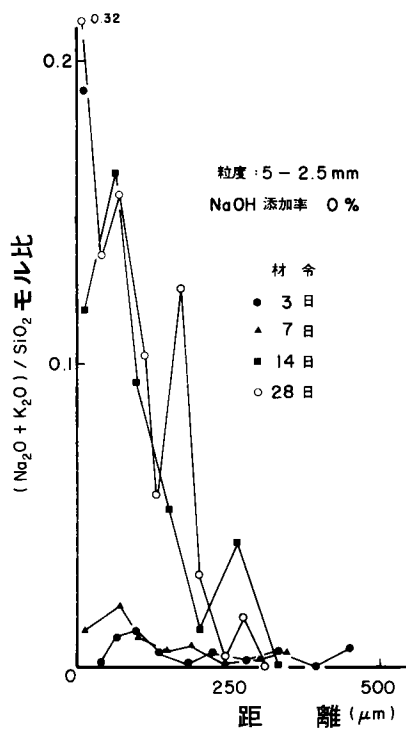


図2-16(a) オパール粒子内部の材令にともなう $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$ モル比の変化

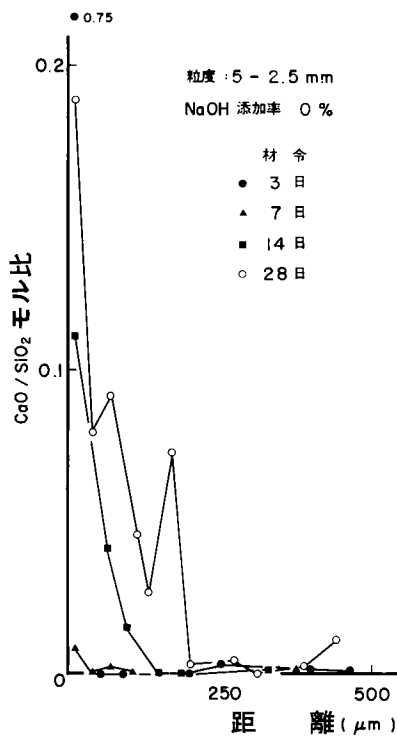


図2-16(b) オパール粒子内部の材令にともなう $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ モル比の変化

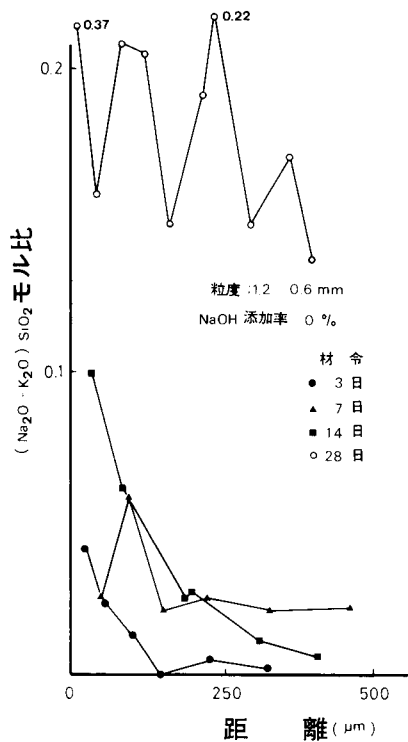


図2-17(a) オパール粒子内部の材令にともなう $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ モル比の変化

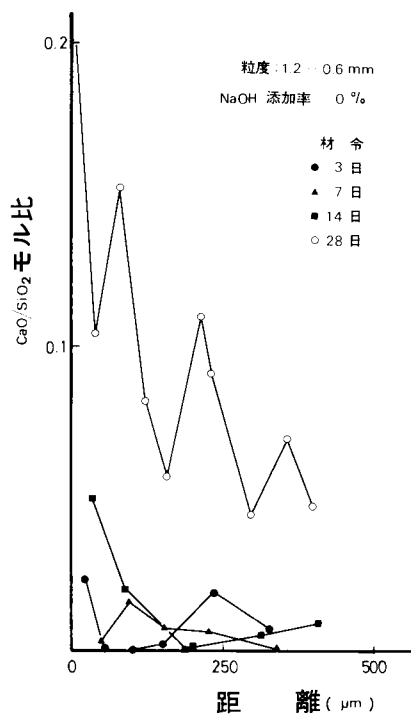


図2-17(b) オパール粒子内部の材令にともなう CaO/SiO_2 モル比の変化

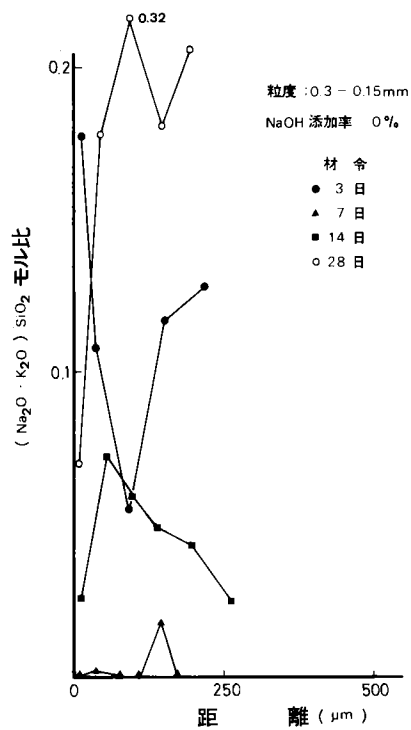


図2-18(a) オパール粒子内部の材令にともなう $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$ モル比の変化

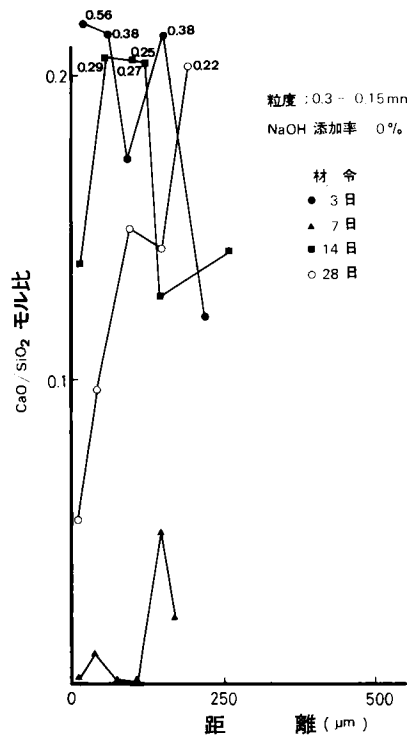


図2-18(b) オパール粒子内部の材令にともなう $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ モル比の変化

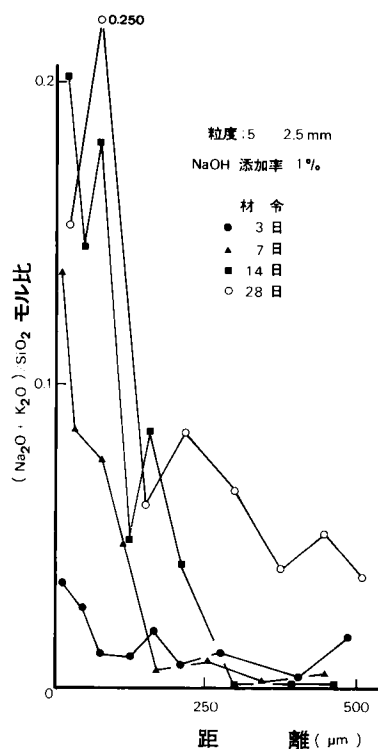


図2-19(a) オパール粒子内部の材令にともなう $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$ モル比の変化

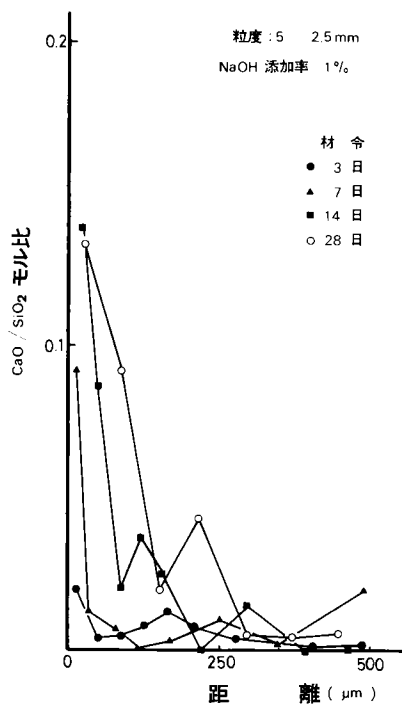


図2-19(b) オパール粒子内部の材令にともなう $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ モル比の変化

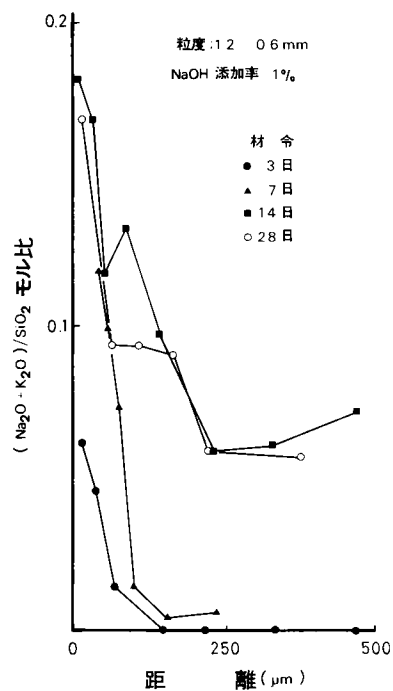


図2-20(a) オパール粒子内部の材令にともなう
($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) / SiO_2 モル比の変化

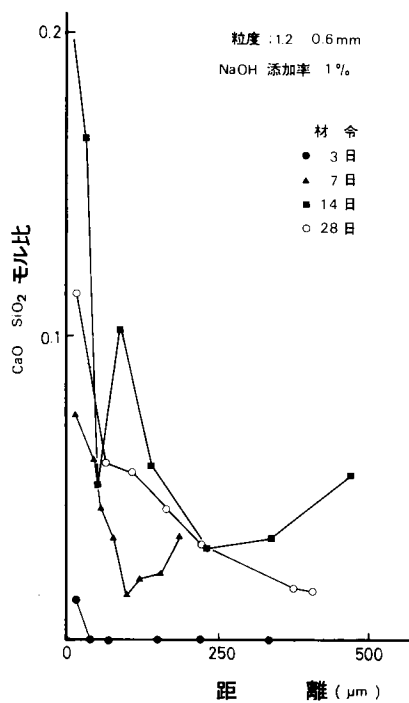


図2-20(b) オパール粒子内部の材令にともなう
 $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ モル比の変化

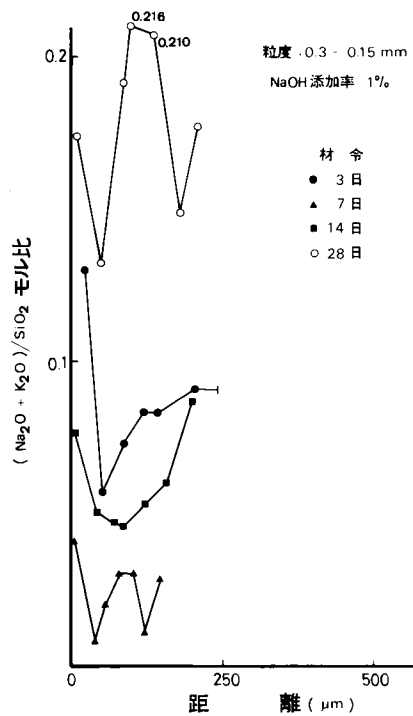


図2-21 (a) オパール粒子内部の材令にともなう $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ モル比の変化

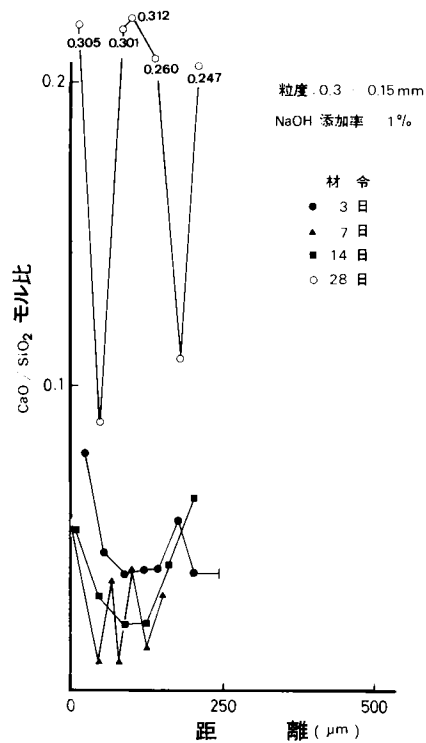


図2-21 (b) オパール粒子内部の材令にともなう CaO/SiO_2 モル比の変化

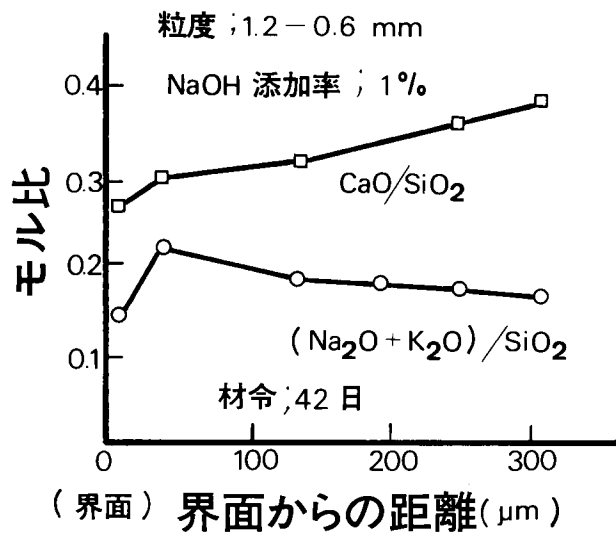


図2-22 オパール粒子内部の(Na₂O + K₂O)/SiO₂ 及び CaO/SiO₂ モル比の変化

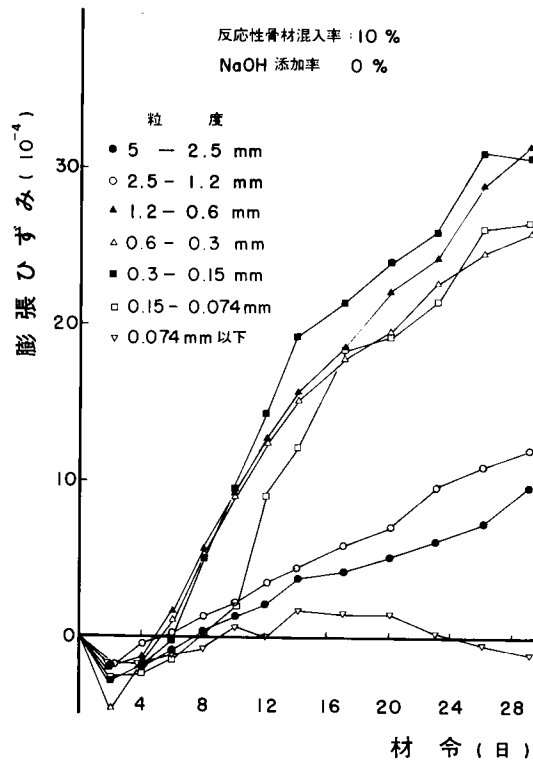


図2-23 材令にともなう膨張ひずみの変化

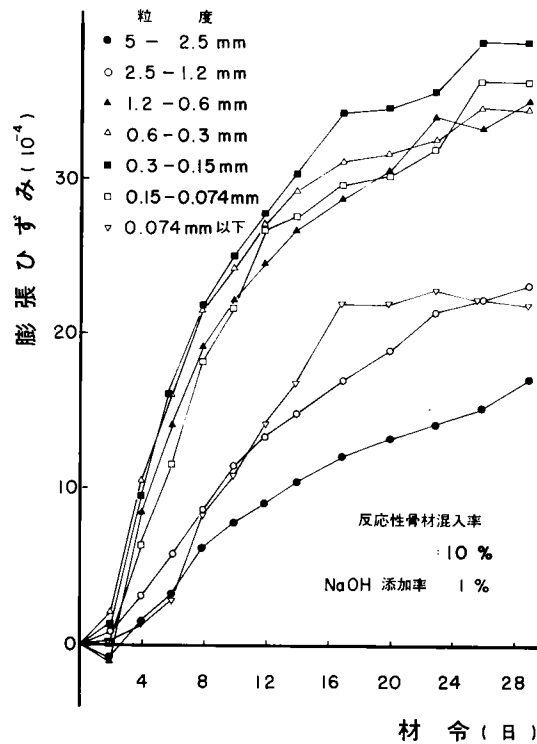


図2-24 材令にともなう膨張ひずみの変化

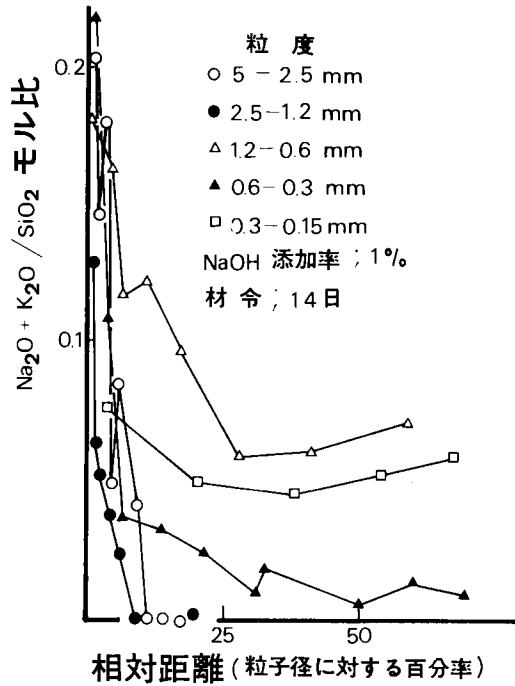


図2-25 種々の粒度のオパール粒子内部のアルカリの分布

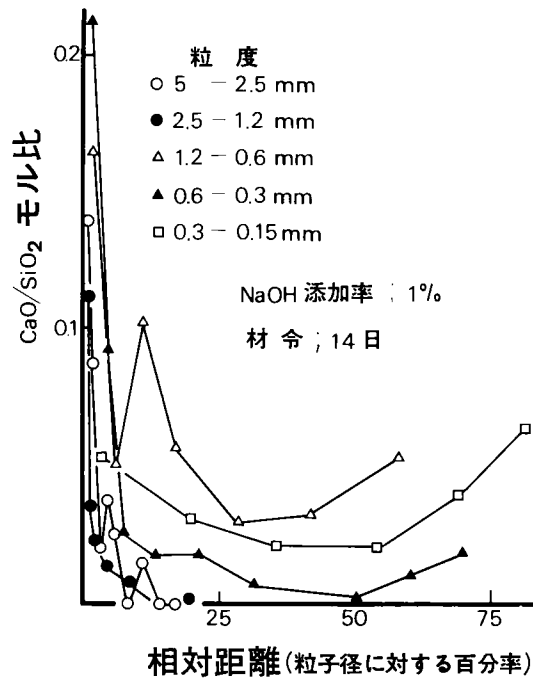


図2-26 種々の粒度のオパール粒子内部のカルシウムの分布

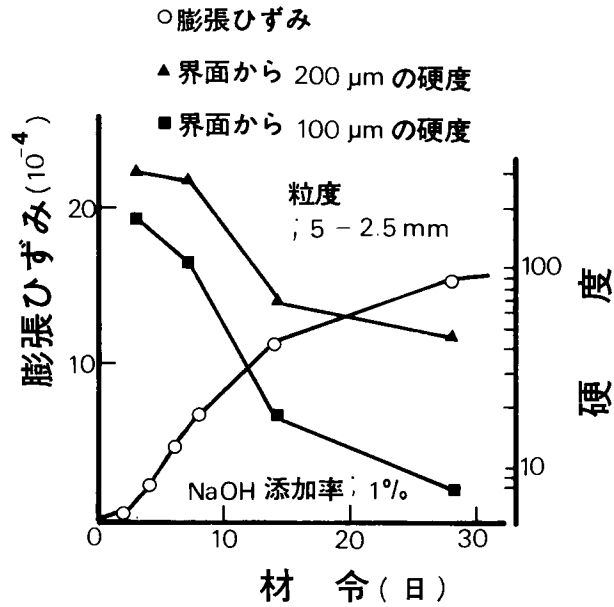


図2-27 モルタルの膨張ひずみの進行状況

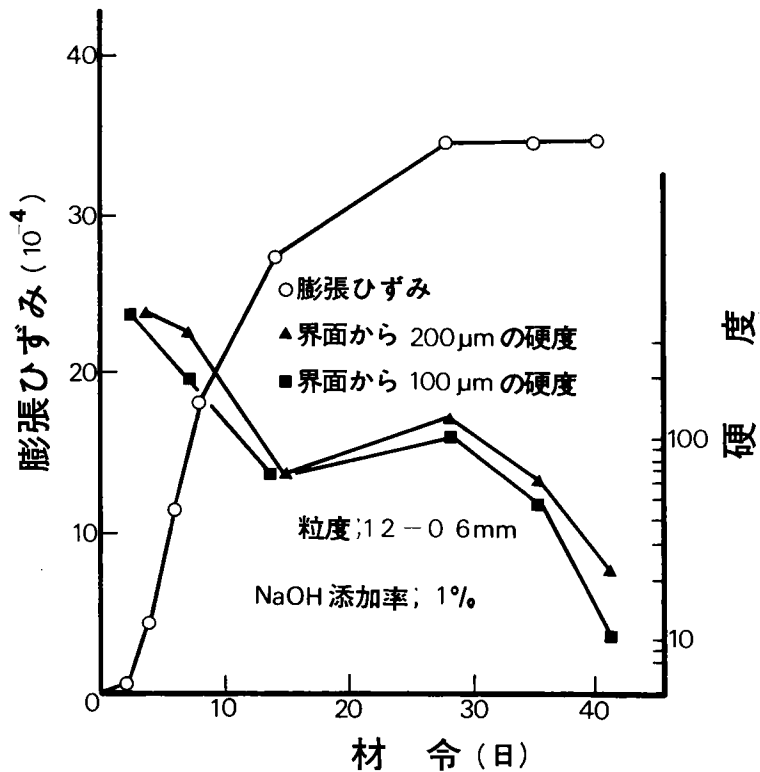


図2-28 モルタルの膨張ひずみの進行状況

第3章 アルカリ・シリカ反応による モルタル膨張

1. 序 論

アルカリ・シリカ反応はアルカリ成分と反応性骨材の存在下では必ず生ずるが、その反応によってモルタル及びコンクリートの膨張が常に生起されるとは限らない。アルカリ・シリカ反応による膨張は、反応によって生ずる生成物の物理的特性及び生成量、モルタル及びコンクリートの物理的性質（強度及び空隙量）及び環境条件（温度及び湿度）等の影響が互いにかみ合い非常に複雑な発生状況を示す。さらに、反応性骨材を含むモルタルまたはコンクリート中における反応生成物の特性及び生成量は骨材の反応性、粒度、混入量及び細孔溶液中のアルカリ及び水酸基イオン濃度等によって広範囲に変化し、膨張及びひびわれ発生に影響を及ぼす要因はきわめて多様である。従来から、このように多様な要因とアルカリ・シリカ反応によるモルタル膨張との関係について比較的多くの研究がなされている(1)が、複雑な膨張特性が全て明らかになっているとは言い難い。とくに、反応性骨材の粒径または混入量とモルタル膨張との関係においてきわめて特徴的な現象がみられる。すなわち、同一の反応性骨材を用いてもモルタルの膨張量は骨材の粒径または混入量によって大きく異り、それぞれある範囲で急激にその膨張量が増大するが、その範囲の前後にわずかでもはずれるとモルタルの膨張量は極端に小さくなる。そして、多種類の反応性骨材について、粒径または混入量－モルタル膨張量曲線において最大膨張量を示す粒径または混入量の存在が明らかになっている(2)。そして、最大膨張量を示す粒径及び混入量は、それぞれ“ベシム径 (pessimum size)”及び“ベシム量 (pessimum content)”といわれそのような膨張量曲線においてベシムの存在する状況を“ベシム効果 (pessimum proportion)”と表わしている。さらに、このようなベシム効果は、アルカリ量及び養生温度等のアルカリ・シリカ反応による膨張に影響をおよぼす他の要因にも存在することが推測されている。このようなベシム径及びベシム量は反応性骨材の種類(3,4)及びアルカリ量(5)等によって変化するだけでなく、混入量及び粒径とが相互に関連すること(6)が推測されるが、報告例も少なく不明な点が多い。さらに、このような反応性骨材の種類及びアルカリ量等によってモルタルの膨張に及ぼす粒径及び混入量の影響が異なることは、現状における反応性容疑骨材の膨張性の程度を判定する際に大きな障害となっている。

例えば骨材のアルカリ反応性を確実に判定しうる試験方法が確立されていない現状では、骨材のアルカリ反応性試験としてASTM C-227（モルタルバー法）の適用機会が多い。そして、ASTM C-227では5-0.15mmの広範囲の粒径の骨材を5種類の粒度区分に分割し、各粒度区分の骨材を一定率で混合してモルタルを作成するように規定されている。しかし、前述のようにモルタルの膨張量が同一反応性骨材においてさえ粒径及び混入量によって大きく異なる場合を考慮すると、骨材のアルカリ反応性をASTM C-227で判定するには大きな問題があると思われる。このように、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張量と反応性骨材の粒径及び混入量との関係を種々の条件下で明らかにすることは、アルカリ・シリカ膨張の解明だけでなく反応の防止対策の面から骨材のアルカリ反応性を判定する基準としてモルタルの膨張が最重要かつ普遍性のある物理量となるための基礎データを提供するであろう。とくに、近年世界的にアルカリ・シリカ反応によるコンクリートの劣化現象の報告が急増し、この問題に対して再認識されるようになった原因の一つとしてコンクリート中のアルカリ量の増加が挙げられる。一般に我国において製造されているセメントの Na_2O 等価百分率は平均0.7～0.8%程度といわれている。しかし、最近では Na_2O 等価百分率が1%を越すセメントも稀ではないようである。さらに、最大0.6%の塩分を含有するといわれる海砂の使用(7)及びそれにとまなう防錆剤としての亜硝酸ソーダの添加(8)などを考慮すると2%程度の Na_2O 等価百分率のセメント使用に相当するコンクリートが打設される可能性も考えられる。このような実用面における高アルカリ含有コンクリートの使用可能性といえ観点からも、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張とアルカリ量との関係について検討することは重要である。

また、アルカリ・シリカ反応による膨張と反応性骨材の粒径との関係は複雑であり、前述のように統一した説明がなされていない。これは、反応性骨材の粒径とモルタルの膨張量との関係について検討する際には、反応性骨材粒子の表面積の差異によるアルカリ・シリカ反応の進行程度が重要な問題になると思われる。しかし、従来の研究においては反応性骨材粒子の内部構造を考慮せずに論じられている。したがって、骨材の内部空隙量及び表面形態の相違を考慮して反応性骨材の粒径とモルタルの膨張量との関係を検討することは重要である。さらに、ASTM C-227に準じたモルタル供試体の膨張量測定方法では温度38℃の蒸気槽中に貯蔵される養生条件とも相まって、第2章において明らかにしたように、アルカリ・シリカ反応は反応性骨材の粒径にかかわらず比較的早期から進行し、その状況は粒径によって異なることを考慮すると、測定間隔が材令2ヶ月までは2週おきとい

う方法はモルタルの膨張量の経時変化及びひびわれの発生過程を明らかにするには長すぎると思われる。

さらに、アルカリ・シリカ反応による膨張には反応生成物の化学組成が直接的に影響するのではなく、化学組成の変化によって異なるゲルの構造状態が大きく関与し、反応生成物の化学組成がその膨張性に影響する因子としては二義的なものであるとさえ報告されている(9)。したがって、アルカリ・シリカ反応による反応生成物の構造または形態とモルタルの膨張特性の関係を明らかにすることはきわめて重要であるが、従来このような反応生成物の形態に関する報告例はきわめて少ない。

以上のことから本章では、まず多孔性オパール質骨材（吸水率；15.39%）を用いてモルタル中のアルカリ量と各種の粒径及び混入量におけるモルタルの膨張量の関係を明らかにすることによって、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張特性について一考察を試みた(10,11)。さらに、多孔質（吸水率；15.39%）及び密実な（吸水率；1.79%）2種類のオパール質骨材について内部空隙を含めた比表面積を測定し、反応性骨材の比表面積によってモルタルの膨張量－粒度関係を統一的に表現できないか否かについて考慮するとともに、初期材令における膨張特性についても明らかにし粒径と膨張量の関係を混入量の少ない範囲で検討した(11,12,13)。そして、実体及び走査型電子顕微鏡により、多孔質及び密実な2種類の反応性骨材と実際のモルタル中の細孔溶液と類似した化学組成をもつ溶液との反応生成物の形態を観察し、溶液中のアルカリイオン濃度との関連性及びモルタルの膨張特性との関係について検討した(10,11)。

2. 在来の研究

反応性骨材量とモルタル膨張量との関係におけるベシマム量はアルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張特性に関する特長として古くから知られ、アルカリ・シリカ反応を発見したStantonの報告(2)によって明らかにされている。そして、多くの研究例が報告されており、最近Hobbs(14)はそれらの結果から膨張量－反応性骨材量の関係を示す曲線は反応性骨材の種類によって大きく異なることを示した。

一方、反応性骨材の粒径とモルタル膨張量との関係についての研究例は複雑な様相を呈している。例えばVivian(15)は、オパール及び玉髄含有石灰岩骨材を用いたモルタルの膨張量は用いた反応性骨材の粒径が $50\mu\text{m}$ 以下ではほとんど認められないことを示し、ベシ

マム粒度の存在を明らかにしている。さらにオパール骨材でも同様の結果を得ている。しかし、このように反応性骨材が微小な場合にモルタルが膨張しない点についてはDiamond及びThaulow(16)は、125 μm 以上、125-90 μm 、90-74 μm 、74-53 μm 、53-44 μm 、44-30 μm 、30-20 μm の7種類のおパール骨材を用いたモルタルの膨張量をそれぞれ測定した結果、全粒子径範囲で膨張し、Vivianが示したような微小粒径の反応性骨材では膨張しないという結果を否定している。また、Sprung(17)はフリント骨材を用いた場合にはモルタルの膨張量は粒子の増大とともに大きくなることを明らかにしている。このように、モルタルの膨張量と粒径との関係に諸説があるのは、McConnell及びMilenz(4)が報告しているように、反応性骨材の粒径-膨張量におけるペシマム粒度が反応性骨材の種類によって異なるためとしている。さらに、Hobbs及びGutteridge(3)は多孔質及び密実な骨材ではアルカリ・シリカ反応によるモルタル膨張に影響を及ぼす粒径による効果は同一視できないとしている。そして、粒径の相違は表面積が問題となるが、反応性骨材が多孔質な場合は、アルカリ・シリカ反応による膨張は水酸基イオン及びアルカリイオン等の移動速度に無関係であり、粒子容積の関数によって決定され、粒径（表面積）には左右されないとしている(3)。しかし、これは彼らが述べているように反応性骨材が多孔質であるにもかかわらず粒子外部の表面積のみを考慮しているためと思われる。

アルカリ量がモルタルの膨張に及ぼす影響についてはVivian(7)が詳細に検討している。すなわち、反応性骨材としてオパール質骨材及び Na_2O 等価百分率0.59%のセメントを用い、反応性骨材量3%、 $W/C=0.5$ 及び NaOH をセメント重量に対して0…9.5%添加した配合の1:2モルタルに対する実験結果によると、全モルタルにはアルカリ・シリカ反応の発生の微候（浸出物及び変色）が認められるが、多量（5%以上）の NaOH を添加したモルタルではその膨張量は小さい。そして、ある範囲の NaOH 添加量（1.3～2.8%）においてモルタルの膨張量は比較的大きくなりアルカリ量にもペシマム効果の存在を推測している。このように、多量のアルカリを混入したモルタルでは反応は急速に生ずるが、反応生成物の粘性が小さくモルタル中の空隙等に流動するために、その膨張量が小さくなると考えられている。さらに、モルタル中の反応性骨材が多い場合、 NaOH 添加量が多くてもモルタルの膨張量が増加しないことを示している。これは、モルタル中の自由水が欠乏しているためと推測されている。

また、Stanton(2)及びMeder(18)もモルタルの膨張量とアルカリ量の関係において同様の結果を報告している。

前述のように、反応生成物の形態についての報告例は少ないようであるが、Diamond(19)はBeltaneオパールを含んだモルタル供試体において観察された反応生成物は、多孔性で微小な突起をもつ形態を示すが、人工的に合成したナトリウム・シリカゲルは非多孔性であり、ゲル中の低アルカリ・シリカ比の方が乾燥にともなうひびわれが少ないことを示している。また、森野(20)はクリストバライト及びトリジイマイトを含む斜方輝石安山岩をNaOH溶液に浸漬後に、骨材表面を走査型電子顕微鏡によって観察した結果、骨材の内外に生じた反応生成物の形態は多種多様であり、不定形・平滑塊状の形態から二次的に生成する小突起状、花卉状、針状、繊維状、細目状及び小板状集合体にまで変化する。そして、これら二次的に形成した生成物によって一層大きな膨張が起るとしている。一方、前述したようにHansen(21)等はアルカリ・シリカ反応による透明な一次反応生成物（アルカリ・シリカゲル）と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応によって生じる白色不透明の反応生成物の存在を指摘している。また、このような白色生成物は、乾燥作用によっても生じる(22)。そして、Struble(9)は人工的に合成した Na_2O - SiO_2 ゲル及び Na_2O - CaO - SiO_2 ゲルについて、高アルカリゲルは無色透明な粘性流体となり、高シリカゲル及びカルシウム含有ゲルでは白色透色なろい固体となることを示している。

3. 実験概要

3-1. 使用材料

本実験で使用した2種類の反応性骨材は、2種類のオパール質骨材（図3-1に示すように、無定形シリカのほか α -クリストバライト及び石英を含む）でオパールⅠ（鹿児島県硫黄島産）及びオパールⅡ（石川県小松市赤瀬産）の比重、吸水率、化学組成及びASTM C-289（化学法）によるアルカリ反応性（Rc; アルカリ減少量及びSc; シリカ溶出量）を表3-1に示す。

本実験において使用したセメントは普通ポルトランドセメント（N社製）であり、 Na_2O 等価百分率は0.71%（ Na_2O ; 0.48%, K_2O ; 0.35%）である。

3-2. 実験方法

(1) モルタルの膨張試験

本章で使用したモルタルの配合はすべて水; 骨材; セメント=0.4; 0.75; 1（重量比）とし、骨材は豊浦標準砂と反応性骨材を種々の割合で混合したものである。反応性骨材の

混入量は全骨材量に対する重量百分率で10%, 20%, 50%, 75%及び100%である。モルタル中の細孔溶液のアルカリイオン及び水酸基イオン濃度を变化させるためにセメントに対する重量百分率で0.5%, 1.0%及び2.0%のNaOH(試薬)を添加した。実際には所定量のNaOHを前もって練混ぜ水に加え完全に溶解させた。各NaOHの添加量を Na_2O 等価百分率に換算するとそれぞれ0.4, 0.8及び1.6%に相当する。

作製した供試体は $25.3 \times 25.3 \times 285 \text{ mm}$ の角柱であり、反応性骨材の各粒度区分(5-2.5 mm, 2.5-1.2 mm, 1.2-0.6 mm, 0.6-0.3 mm, 0.3-0.15 mm, 0.15-0.074 mm及び0.074 mm以下)ごとの2本ずつ作成し、温度 38°C 、相対湿度100%の蒸気槽中で6ヶ月間貯蔵しながら膨張量を測定した。モルタル供試体の作成法、養生条件及び測定法はASTM C-227「セメント骨材の潜在性アルカリ反応試験方法」に準じた。なお、初期材令のモルタルの膨張特性及びモルタルの膨張量と比表面積との関係について検討した実験(反応性骨材量; 10%)では、膨張量の測定間隔は2日に1回とした。ASTM C-227ではモルタル供試体の作成は温度 20°C の恒温恒湿で行ない、所定の型枠に詰めたまま一日静置した後、脱型時に測定したモルタル供試体の長さを基長とする。また、所定材令における膨張量測定は少なくとも16時間以上温度 20°C の恒温恒湿室に静置した後の供試体に対して実施するように規定されている。しかし、本試験のように膨張量測定の間隔が短かく頻繁に行ったので、なるべくモルタル供試体の長さ変化に及ぼす温度差の影響が小さくなるように恒温恒湿室に4時間静置して膨張量を測定した。

一方、5-2.5 mm, 0.5-1.2 mm, 1.2-0.6 mm, 0.6-0.3 mm, 0.3-0.15 mm, 0.15-0.074 mm及び0.074 mm以下の7種類に粒度区分された多孔質なオパールⅠ及びオパールⅡを温度 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ (膨張用モルタル供試体作成時の反応性骨材は絶乾状態; $100 \sim 110^\circ\text{C}$ で恒量となるまで乾燥)で加熱することによって吸着されているガスを脱気(24時間程度)した後、オーア式比表面積細孔径分布測定装置(島津製作所製)を用いてBET法(吸着材として窒素ガスを使用)によって比表面積を測定した。

(2) モデル溶液反応性骨材間の反応生成物の形態観察

反応性骨材をなるべく実際のコンクリート中の細孔溶液に相当するモデル溶液中に浸漬した状態で反応させ、これによって生じた反応生成物を観察した。実際のコンクリート中の細孔溶液にはセメントからの水和作用により生ずる種々の成分が含まれていると考えられるが、ここではアルカリ・シリカ反応機構に関係すると思われるカルシウム、ナトリウム(もしくはカリウム)及び水酸基イオン濃度がLonguet(23)及びDiamond(24)による

コンクリートの細孔溶液の分析結果になるべく近くなるようにモデル溶液を作成した。すなわち、打設時から2～3ヶ月まではカルシウムイオン濃度は減少し続けるがアルカリ及び水酸基イオン濃度は材令とともに増加するという事実(15)より、本実験ではCa(OH)₂飽和溶液に7～28日材令におけるコンクリートの細孔溶液中のアルカリイオン濃度に相当するNaOHを添加してモデル溶液とした。実際には、各ナトリウムイオン濃度が0.5, 1.0及び2.0moles/ℓとなるようにNaOHを添加したが、これは本章においてNa₂O等価百分率0.71%のセメントを用いたモルタルの膨張特性に及ぼすアルカリ量の影響に関する実験(セメントに対する重量百分率で0, 1.0及び2.0%のNaOHを添加した)のモルタルの細孔溶液に相当する。なお、参考試料としてNaOHを添加していないCa(OH)₂飽和溶液も使用した。また、ナトリウムイオン濃度が0.5, 1.0及び2.0moles/ℓとなるようにNaOHを添加したCa(OH)₂飽和溶液中のカルシウムイオン濃度※はそれぞれ 2.1×10^{-3} , 2.3×10^{-3} 及び 2.5×10^{-3} moles/ℓとなり、NaOHを添加していないCa(OH)₂飽和溶液中のカルシウムイオン濃度の約1/10に低下するが、NaOH添加量間の影響はほとんど差異がなかった。

使用した反応性骨材(オパールⅠ及びⅡ)の粒度区分は5-2.5mm, 1.2-0.6mm, 0.3-0.15mm及び0.074mm以下の4種類であり、浸漬された反応性骨材量のモデル溶液1ccあたり1gである。両面接着テープを全面に貼り付けた時計皿上に所定量の反応性骨材を均一にせた後、所定量のモデル溶液を注ぎ、シャーレ中に密封した状態で温度38℃の蒸気槽中に貯蔵した。4週まで1週ごとに実体顕微鏡によって骨材の表面状況を観察した。さらに、貯蔵期間が4週間経過した後真空乾燥した骨材試料を炭素及び金によって蒸着した後、走査型電子顕微鏡(島津製作所製)による観察に供した。

※水酸化カルシウム飽和溶液中のカルシウムイオン濃度は、一般には次式で求められる(25)。

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^{-}]^2} \quad , \quad \text{ここで } K_{sp} ; \text{イオン積定数}$$

なお、水酸化カルシウム飽和溶液では20℃において0.0211MのCa(OH)₂が溶解することから、 $K_{sp} = [Ca^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2 = (0.0211)(0.0422)^2 = 3.758 \times 10^{-5}$ となる。

しかし、このK_{sp}は温度だけでなく溶液中に他のイオンが存在すると変化する。そこで、種々のイオンが存在する場合Debye-Huckl理論などによって熱力学的に検討しなければ溶液中のカルシウムイオン濃度は決定されない(26)。よって、NaOHを添加したCa(OH)₂飽和溶液中のCa²⁺イオン濃度はGreenberg及びCopland(17)が提案している次式

で概算した（添加したNaOHは、全て電離しているとした）。

$$[Ca^{2+}] = \frac{\text{Anti log} (-5.15 - 0.494\mu + 3.006\sqrt{\mu})}{[OH]^-}$$

ここで $[Ca^{2+}]$; カルシウムイオン濃度 (M/ℓ)

$[OH^-]$; 水酸基イオン濃度 (M/ℓ)

μ ; 溶液中のイオン強度

4. 実験結果及び考察

4-1. 反応性骨材の粒度，混入量及びアルカリ量が及ぼすモルタル膨張への影響

図3-2は、オパールⅠを10%混入したモルタルにおける各NaOH添加率に対する粒度と材令6ヶ月における膨張量の関係を示す。この図より明らかなように、NaOH無添加においては、0.074mm以下の骨材を用いたモルタルはASTM C-227による潜在性有害アルカリ反応判定規準の0.1%より小さい膨張量を示すこと、また粒径が0.074mm以下を除いて、各粒度はほぼ同程度の膨張量を示すことがわかる。一方、NaOHが添加されると各粒度とも膨張量はかなり増大する。NaOHを添加した供試体は無添加のものと異なり、骨材の粒度によってかなり異なった膨張量を示す。すなわち、骨材の粒度がモルタルの膨張量に及ぼす影響の度合いがNaOHの添加によって助長されるようである。

図3-3及び図3-4は、全骨材に対してオパールⅠの混入率が50%及び100%に対する膨張量と粒度の関係を示したものである。図3-3に示されるように、反応性骨材の混入率が大きくて反応性骨材の粒径が小さいときに極めて大きい膨張量を示す。しかし、さらに反応性骨材の多い混入率100%ではNaOHの添加量を増加しても反応性骨材の粒径が0.15mm以上における膨張量はほとんど変化せず、全体として混入率50%のものより膨張量は極端に小さく粒度間における膨張量の差も非常に小さい。しかし、反応性骨材の粒径が0.15mm未満の範囲ではNaOH添加率が大きい場合には膨張量が比較的大きい値を示している。このことに関しては、明確な説明を与えることは本実験の範囲では不可能であるが、本実験で用いた多孔質なオパール骨材におけるアルカリ反応性のバラツキ（オパール質骨材が無定形シリカの他にα-クリストバライト等の結晶性鉱物を含むことより生ずると思われる）が、粒径が非常に小さい場合の方が顕著となると考えられる。さらに、反応性骨材量が多い場合高濃度のアルカリとの反応が全てのオパール粒子において同時に発生

するのではなく反応性の大きいものから選択的に進行し、実際にはアルカリと反応するシリカ量が所定の混入量と異なっているとも推測される。当然NaOH添加量が少ない場合は、このような粒子における選択性の反応が十分生じるにはアルカリ量が少なく、膨張量が小さい。また、反応性骨材の粒径が大きい場合には粒子間及び内部における構成鉱物等によるアルカリ反応性の差異は平均化し、反応性骨材の混入量が多い場合でもアルカリとの反応は全ての粒子において生ずるものと推測される。そして、混入量が多く高アルカリ条件でのモルタルの膨張量において粒径 0.15mm を境界として大きな差異が生じたのは上述のような理由によるほかモルタル中の反応性骨材の分布にともなう膨張圧の発生の分布状況に関係するとも思われるが確実なことは不明である。このように、反応性骨材の粒径がアルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張に及ぼす影響は、本実験で用いた比較的反応性が大きく一様と考えられるオパール質骨材を用いた場合でもNaOHの添加率及び反応性骨材の混入率によって大きく異なる。

図3-5、図3-6及び図3-7は、 $5-2.5\text{mm}$ 、 $1.2-0.6\text{mm}$ 及び $0.3-0.15\text{mm}$ の各粒度について材令6ヶ月におけるモルタルの膨張量と反応性骨材の混入率の関係を示したものである。これらの図より、いずれの粒度においても、各NaOH添加率ごとに混入率-膨張量の関係には最大膨張を示す混入率（ベシマム量）が存在する。この最大膨張を示す混入率はNaOHの添加率の増大とともに大きい方に移行する。さらに、これらの図より明らかなようにモルタル中のアルカリ及び水酸基イオン濃度が上昇するにしたがって混入率による膨張量の差はいちじるしくなる。とくに、図3-7に示されるように反応性骨材の粒径が小さい粒度（ $0.3-0.15\text{mm}$ ）の混入率-膨張量の関係は他の粒度と比較して、混入率による膨張量の差異は大きい。

反応性骨材の混入率及び粒度は、アルカリ・シリカ反応に関与する反応シリカ量に密接に関係する因子と考えられるので、以上の実験結果よりアルカリ・シリカ反応による膨張量は、アルカリと反応するシリカの量がある割合になったときに大きくなり、その割合から少しでもはずれると膨張は急激に減少するといえる。とくに、小さい粒度（ $0.3-0.15\text{mm}$ ）において混入率による膨張量の差が大きいのは、小さい粒径の骨材では混入率の差による骨材の比表面積の変化が大きく、したがってアルカリ濃度と反応に関与するシリカ量との比が大きく変化するために、混入率によって反応生成物の化学組成及び生成量が変化し、それがモルタルの膨張量に比較的大きな差異として現われるものと思われる。

図3-8は、NaOH添加率による各種モルタルの膨張量の変化を示したものである。

この図より、NaOH添加率とモルタルの膨張量の関係は大別してつぎの3つのタイプに分類できるようである。

Type I；反応性骨材の混入率の多い骨材に認められるタイプで、NaOH添加率の増大による膨張量の変化がほとんどみられない。

Type II；反応性骨材の混入率が50%のモルタルを中心に認められるタイプで、NaOH添加率がある値以上になると急速に膨張量が大きくなる。

Type III；反応性骨材の混入率が小さいモルタルに認められるタイプで、NaOH添加率0.5%まで膨張が増大するが、その後NaOH添加率による膨張量の増大がみられないかまたは減少する傾向を示す。

オパールIのように多孔性の反応性シリカ骨材においては、アルカリ量とモルタルの膨張量との関係に影響を及ぼす要因としては、粒度よりも反応性骨材の混入率がより支配的であることがわかる。アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張は、一般にいわれているように反応生成物の生成量及び化学組成に依存しうることから、NaOH添加率が2.0%以下の範囲ではアルカリ量と膨張量の関係において反応性骨材の混入率に対して3つのタイプに分類されるものと思われる。とくに、Type IIIは2章で明らかにできなかった反応生成物とモルタル膨張の関係における反応生成物（ $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系生成物(27)）中のアルカリ量が少ないときは反応生成物が硬く膨張は小さいが、アルカリ量の増加とともに反応生成物は柔くなり膨張が増大し、さらにアルカリ量が多くなると反応生成物の流動性が高くなり、モルタル中の間隙中に流入するために膨張量が減少するという説(28)の妥当性を示唆しているようである。

図3-9は、モルタルの膨張量と材令の関係の一例を示すものである。材令が長期になるとNaOHの添加率にかかわらず膨張量が増加しないようになる。図3-9より明らかに、反応性骨材の粒度及びNaOHの添加率によって膨張量-材令曲線の形がかなり異なっている。とくに反応性骨材の粒径が大きいとモルタルの膨張量の進行速度が小さい。これらの膨張特性を定量的に把握するとともに膨張量の予測の可能性を明らかにするために膨張量（ E_e ）-時間（ t ）関係にクリープ時間方程式としてよく使用される双曲関係 $E_e = mt / n + t$ (29) を適用して最終膨張量（ m ）及び m の に達するに必要な日数（ n ）を求める。その計算結果は表3-2に示す。この表からモルタルの膨張量の進行速度の目安となる係数 n については、反応性骨材量が少ない混入率10%においては粒径が小さくなるとともに n は急に小さくなるが反応性骨材の混入量が多くなると10%とはかな

り異なった傾向を示す。概して粒径がもっとも大きい5-2.5mmの骨材を使用したモルタルでは係数 n が大きく、膨張量の進行速度が遅いことがわかる。また、NaOHの添加することによる影響はそれぞれ粒径及び混入率の相違により複雑に変化していることがわかる。一方、最終膨張量 m は一部のモルタルを除いて（粒度5-2.5mmで反応性骨材量が少なく、NaOH添加率0.5及び1.0%のモルタルと粒度0.3～0.074mm、反応性骨材の混入率50%、NaOH添加率2.0%のモルタル）、材令6ヶ月時のモルタルの膨張量（図3-2、3-3及び3-4）より若干大きい傾向があるが、それほど大差ない。このことは、双曲関係によってこれらのモルタルでは材令6ヶ月以後の膨張量の増加は小さいことが予測される。しかし、粒度5-2.5mm、反応性骨材の混入率10%、NaOH添加率0.5及び1.0%のモルタルの最終膨張量 m は材令6ヶ月における膨張量に比べて相当大きな値となるが、実際にこのモルタル供試体が最終膨張量 m まで大きくなるかどうかは明らかではない。

以上のように膨張量－時間関係に双曲線関係を適用することによって得られた係数 n による各モルタルの膨張量の進行速度は定性的には評価される。しかし、最終膨張量の確実性は後述の初期膨張特性において進行速度が極端に遅く膨張量－時間関係に対して双曲線関係で近似することが適当とは思われない場合もあるので明らかではない。

また、各種モルタルの膨張量測定後に供試体表面状態を目視または実体顕微鏡によって観察した。その結果、供試体表面にひびわれが発見されたモルタル供試体の一例として図3-5、図3-6及び図3-7に（ ）印を付した。これらの図から、膨張量測定間隔が比較的大きいため、ひびわれ発生と膨張量の関係は明瞭ではないが、一般に膨張量が小さいモルタルにはひびわれの発生が認められない。しかし、反応性骨材の粒径が大きい場合には膨張量が比較的に小さくてもひびわれが発生している。とくに、粒度5-2.5mm、反応性骨材の混入率100%のモルタル供試体では、ASTM規格においても合格する程度の小さい膨張しか示さないが、高アルカリ濃度（NaOH添加率；2.0%）のもとでは表面にひびわれをもつことがわかる。さらに、供試体表面に認められるひびわれの発生状況も反応性骨材の粒径によって異なる。すなわち、粒径が大きい場合ひびわれの発生状況は大きなひびわれを中心として網目状を呈している（写真3-1及び3-2）。一方、粒径が小さいときは局部的に大きなひびわれが数少く発生していた（写真3-3）。それは、アルカリ・シリカ反応による反応生成物が吸水によって発生させる圧力の分布状況に関係しているものと思われる。すなわち、大きい粒径では個々の粒子に注目すると小さい粒径より反応生成物の形成が集中することになり、発生圧力は粒子周囲に集中して作用する。よって全体

として小さい膨張量でも表面ひびわれが粒子を中心とした網目状に発生する。一方、粒径が小さい場合には粒子個数が多く分散していることから発生圧力が分散しモルタルを均一に膨張させるため、大きな膨張が生じないとひびわれ発生しない。また、ひびわれが発生するときはモルタル供試体の弱い部分の局部的に大きなひびわれが発生し、このひびわれ発生量またはひびわれ幅は粒径の大きい場合に認められる表面ひびわれの場合（ひびわれの発生にともないモルタル供試体内のアルカリ・シリカ反応生成物による膨張圧が一部発散され、供試体の全膨張に関与しない）と異なり、Vivian(30)が述べているように膨張量と密接に関係するものと思われる。そして、このようなひびわれの発生形態の相違は、粒径によってモルタル中の膨張圧の分布が異なり、そのことが、前述のような混入率の多いモルタルの膨張量の差異にも関与することを示唆する。そして、モルタル供試体表面の浸出物はモルタルの膨張量に応じて変化し、膨張量が大きいと浸出物の量も大きくなることが観察された。このことは、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張には反応生成物の生成量に関与していることを示している。

4-2. アルカリ・シリカ反応によるモルタル膨張の初期変化及びひびわれの発生状況

図3-10は、初期材令におけるモルタルの膨張量の増加状況の2、3の例を示すものである。この図より、使用したオパール骨材の種類及びNaOH添加率によってかなり異なった膨張過程を示すことがわかる。しかし、密実なオパールⅡを使用したモルタルの膨張量は多孔質なオパールⅠを使用したモルタルよりも小さい。また、オパールⅡのNaOH添加率0%及び0.5%のモルタルは最初の数日間小さい収縮を示し、粒径が大きい程収縮期間はやや長くなるようである。また、多孔質なオパールⅠにおいてもNaOHを添加しない粒度；2-2.5mmのモルタルでは初期において小さい収縮が生ずる。これは、Hobbsが明らかにしているオパール質骨材を用いたモルタルの膨張試験の結果(14)と同様である。さらに、オパールⅠ及びⅡともに、反応性骨材の粒径によってモルタル供試体の初期膨張特性は、膨張量測定間隔をASTM規格に準じた前節の実験結果と同様に異なり、たとえばオパールⅠの粒度；0.6-0.3mmのものをを使用したモルタル供試体では材令2日でASTM規格の判定規準0.1%の膨張（6ヶ月材令）を超過し、粒度；5-2.5mmのものより非常に大きな膨張量を示している。モルタルの初期材令における膨張過程をより明確にするために、各膨張量の測定間隔（2日）の平均膨張量速度を求め、材令との関係を示すと図3-11及び図3-12のようになる。これらの図より、密実なオパールⅡの膨張量速度は0.6mm以上の粗い粒度範囲においては多孔質なオパールⅠより小さいことがわかる。このような

両者間の差異はとくにNaOHの添加率が小さいときにいちじるしい。オパールⅠ及びオパールⅡとともに、粒径が大なるほど膨張速度は小さく、また材令にともなう変化割合も小さい。すなわち、反応性のオパール骨材を含むモルタルの膨張は5-2.5mm程度の粒径の大きいときはゆっくり進行する。このことから、多孔質オパールに関していえば初期材令だけでなく長期材令をも考慮した膨張量－時間曲線から得た係数（n；表3－2）の大小関係と同じであり、粒径の大きい反応性骨材を含むモルタルの膨張速度は膨張過程の全期間にわたり小さい結果、モルタルの膨張が完了するまでには長期間を要することが推測される。そして、粗い密実なオパールでは、膨張の進行速度は非常に小さい。また、0.15mm以下の小さい粒度では、初期の数日間における膨張量速度は小さくなる。これらの事実はモルタルの膨張は使用する反応性骨材の比表面積及び細孔溶液中の反応に必要な水酸基イオン濃度の両方によって規制を受けることを暗示している。全体としてみると、最大膨張ひずみ速度が生ずる時期はオパールⅡの方がオパールⅠよりも遅い。粒径の小さい（0.6mm以下）オパールを使用したモルタルでは、オパールⅠ及びオパールⅡともに最大膨張ひずみ速度に達した後、膨張速度は急速に減少する。これは、反応性骨材の比表面積が大きいために反応によって消費されるアルカリ量が多くなり水酸基イオン濃度が減少する結果、アルカリ・シリカ反応が弱体するためと思われる。しかし、前節では明確に認められないひびわれ発生時期は図3－11及び図3－12に示されているように、多孔質なオパールⅠでは材令4～8日、密実なオパールⅡにおいては4～12日である（ただし、オパールⅡの0.074mm以下のNaOH添加率1.0%のみは材令28日においてひびわれ発生）。

すなわち、モルタルの初期膨張特性はオパールの種類、粒度及びNaOH添加率によって異なるが、ひびわれ発生時期にはあまり大きな相違はない。しかし、ひびわれ発生時の膨張量と反応性骨材の粒径の関係には、多孔質オパールでは前述したように粒径が大きい場合比較的小さい膨張量でもひびわれが発生していることがわかった。その理由については、本実験の範囲では不明であるが、モルタルの硬化初期における頻繁な膨張量測定時の温度変化（38℃及び20℃）も影響するものと思われる。

4-3. 反応性骨材の比表面積からみた粒度とモルタル膨張量の関係

本実験で使用した反応性骨材における各粒度についてBET法（吸着材；窒素ガス）によって測定した比表面積を表3－3に示す。この表より、明らかなように粒径が大きい場合には多孔性のオパールⅠは密実なオパールⅡよりかなり大きな比表面積を示す。逆に粒

径が小さい場合密実なオパールⅡの方がかなり大きな比表面積を示す。これは、両者の骨材に対して水銀圧入ポロシメータ（米国Aminco社製）によって得られた細孔径分布（図3-13）及び骨材表面の走査型電子顕微鏡観察の結果（写真3-4及び3-5）から明らかのように、オパールⅠ及びⅡの内部構造及び表面状態の相違によるものと思われる。

モルタルの膨張量と反応性骨材の比表面積との関係を検討するに際して、前述のことから反応性骨材混入量10%のオパールⅠ及びオパールⅡ含有モルタルの膨張量－粒度関係を明らかにするために、NaOH添加率0、0.5及び1.0%のモルタルにおける各粒度に対する膨張量を示すと図3-14のようである。この図より、オパールⅠ及びⅡともに最大膨張を示す粒度（ベシマム粒度）が存在する。しかし、多孔性のオパールⅠは密実なオパールⅡよりも膨張量－粒度曲線は平坦である（図3-14に示される多孔性オパールを用いたモルタルの膨張量と粒度の関係は図3-2に示す結果と異なるが、これは膨張量測定方法の相違による影響と思われる）。このことは、モルタルの膨張量は反応性骨材の粒度よりも比表面積によって統一的に表示できることを示唆するものであり、反応性骨材の比表面積と膨張量との関係を示すと図3-15のようになる。この図より明らかのように、モルタル供試体の膨張量は反応性骨材のオパールⅠ及びⅡにかかわらず比表面積が $1.6\sim 1.7\text{ ml/g}$ まではほぼ直線的に増加することがわかる。また、NaOHの添加率による差異も小さい。そして、この限界値（ $1.6\sim 1.7\text{ ml/g}$ 程度）を超すと膨張量は徐々に低下する。この限界値がもつ意味として、次の3つが考えられる。反応性骨材の比表面積がこの限界値より大きくなると、(1)水酸基イオン濃度が低下して、反応が不活発になる。(2)反応が急速に進行し、モルタルがまだ固まらない状態において膨張が終了する。(3)生成する反応生成物の流動性が高くなる。そして、本実験のようにモルタル中の反応性骨材の含有率10%と少量の場合には、比表面積のある値まで膨張性ゲルの発生が比表面積に比例するが、比表面積が大きすぎるとアルカリ・シリカ反応自体が短期間に終了してしまうことが推察される。そして、極端に大きくなると、水酸基イオン濃度が低い場合反応が不活発になると思われる（図3-11及び3-12参照）。しかし、多孔性オパールⅠにおいて比表面積にあまり差異がなくても初期膨張特性が異なること（粒度； $5\text{-}2.5\text{ mm}$ 及び $0.6\text{-}0.3\text{ mm}$ ）及び比表面積がもっとも大きいオパールⅡの粒度 0.074 mm 以下の場合、モルタル中の細孔溶液のアルカリ濃度が高くてもきわめて初期材令における膨張量が小さく、材令8日以後膨張量が急激に増大することからも、前述のようにアルカリ・シリカ反応によるモルタルの初期膨張特性は骨材の比表面積だけでは説明できないようである。さらに、前述のようにアルカリ・シ

リカ反応による膨張は、反応性骨材の混入量、粒径及びアルカリ量が相互に影響し合うことから、反応性骨材が高含有の場合には本実験の結果が反応性骨材の比表面積と膨張量の関係に適用することか可能か否かは本実験の範囲では判断できない。このことは、今後の研究課題と思われる。

4-4. 反応生成物の形態とモルタル膨張の関係

(1) 顕微鏡による反応生成物の形態観察

写真3-6及び写真3-7は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中に4週間浸漬した 0.074mm 以下の2種類の反応性骨材（オパールⅠ及びⅡ）の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。両者ともにあまり特徴のある形態の反応生成物はみられない。本実験に関する限り、オパールⅠ及びⅡともにいずれの粒度範囲の骨材も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中に浸漬したものには骨材自体の変化も明確でなく、ほとんど特徴的な反応生成物も認められない。また、粒度範囲 0.074mm 以下においては、アルカリ濃度のもっとも高い飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0\text{moles}/\ell\text{NaOH}$ 溶液中に浸漬された骨材には、オパールⅠ及びⅡともにほとんど反応生成物の生成がみられず、比表面積の大きい骨材においてはアルカリ・シリカ反応はあまり進行しないようである（写真3-8及び写真3-9）。

粒度範囲； $0.3-0.15\text{mm}$ （オパールⅠ）においては、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5\text{moles}/\ell\text{NaOH}$ 及び飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0\text{moles}/\ell\text{NaOH}$ 溶液中の骨材表面には、それぞれ写真3-10及び写真3-11にみられるような微粒子の生成物の存在が確認された。しかし、生成量は溶液中のアルカリ濃度が低いと非常に少ないようである。そして、ナトリウムイオン濃度の高い飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0\text{moles}/\ell\text{NaOH}$ 溶液中に浸漬された $0.3-0.15\text{mm}$ 径の骨材（オパールⅠ）表面は多孔質な反応生成物によっておおわれていることが認められた（写真3-12）。この反応生成物は、繊維状の微粒子が複雑にからみ合い三次元的網目構造を形成していることがわかり（写真3-13）、このような多孔質生成物が形成する際には比較的大きな容積増が生起されることが推測される。

また、さらに粒径の大きい骨材においては極めて特徴的な形態の反応生成物がみられた。写真3-14は、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5\text{moles}/\ell\text{NaOH}$ 溶液に浸漬した粒度範囲； $1.2-0.6\text{mm}$ （オパールⅠ）の反応表面における骨材生成物を示す。さらに、ナトリウムイオン濃度の高い飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0\text{moles}/\ell\text{NaOH}$ 溶液に浸漬した骨材表面には粒子状の生成物が認められた（写真3-15）。その部分に対する高倍率の観察の結果、各粒子が連結さ

れており部分的には形態が一樣で、一般的にゲルと思われる生成物が観察された（写真 3 - 16）。また、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0\text{moles}/\ell$ NaOH 溶液に浸漬した粒度範囲；1.2-0.6 mm（オパール I）の骨材表面には、写真 3 - 17にみられるように多量のゲル状生成物が形成している状況がみられる。この生成物にみられる多数のひびわれは、試料作成時の乾燥によって生じたものであり、反応生成物中には多量の水分が含まれていたものと思われる。

粒度範囲；5-2.5mm（オパール I）においては、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0\text{moles}/\ell$ NaOH 及び飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0\text{moles}/\ell$ NaOH 溶液中において浸漬された骨材表面に写真 3 - 19に示されるように多量のゲル状生成物が確認される。そして、溶液中のアルカリ量によってその生成量及び形態が若干異り、アルカリ量が少ないと部分的に粗な表面状態を示す。しかし、両者ともにゲル生成物表面には微粒子状の生成物もみられる（写真 3 - 20及び写真 3 - 21）。一方、さらに溶液中のアルカリ濃度が低いとゲル状生成物は観察されない（写真 3 - 22）。

一方、粒度範囲 5 - 2.5mm, 1.2-0.6mm 及び 0.3-0.15mm の密実なオパール II をモデル溶液中に浸漬した場合にはモデル溶液中のナトリウムイオン濃度による反応生成物の形態の変化は多孔質オパール I の場合と異なる。たとえば、反応性骨材（オパール II）を飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0\text{moles}/\ell$ NaOH 溶液に浸漬した場合に得られた SEM 像を示す写真 3 - 23 と多孔質なオパール I の場合に得られた写真 3 - 21 を比較すると、密実なオパール II の方が多孔質なオパール I よりも反応生成物の生成量が少なく、また反応生成物の形態の異なることがわかる。さらに、モデル溶液中のアルカリ濃度の低い場合及び粒径が小さい場合には、それぞれ写真 3 - 24 及び写真 3 - 25 に示すように反応生成物の形態が異っていることも明らかである。

このようにモデル溶液中に浸漬した反応性骨材の走査型電子顕微鏡による観察結果より、骨材の種類、粒径及びナトリウムイオン濃度の相違によって反応生成物の形態がかなり異なる。

(2) オパール I - モデル溶液系の反応生成物の形態とモルタル膨張の関係

本実験においてモデル溶液 - 骨材反応系の $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比は、本章の 4.1 で用いた反応性骨材（オパール I）の混入率 50% のモルタルに相当する。そして、モデル溶液においてナトリウムイオン濃度 $0.5\text{moles}/\ell$, $1.0\text{moles}/\ell$ 及び $2.0\text{moles}/\ell$ は、それぞれモルタルの配合における NaOH 添加率 0%, 1.0% 及び 2.0% に相当する。それらの膨張量を図 3 - 16 に示す。SEM 観察によって一樣なゲル状生成物の形成がみられた粒度範囲 5-2.5 mm 及び 1.2-0.6 mm の反応性骨材（オパール I）を飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0\text{moles}/\ell$ NaOH 溶液に浸漬した場合に相当するモルタルの膨張は比較的大きいことがわかる（図 3 - 16）。

しかし、粒子径の小さい 0.074mm 以下及び $0.3\text{--}0.15$ の骨材（オパールⅠ）では、SEM観察によって粒径の大きい反応性骨材（オパールⅠ）において認められたような様なゲル状生成物がみられないモデル溶液－骨材反応系に相当するモルタルにおいて、大きな膨張量を示す場合もあることがわかる。とくに、粒度範囲； 0.074mm 以下の反応性骨材（オパールⅠ）を用いたモルタル（NaOH添加率 1.0 及び 2.0% ）の場合上述のことは顕著に示され、SEM観察では反応生成物の存在及び反応性骨材自体の変化が認められなかった。その理由としてはつぎのように考えられる。このような浸漬実験では、モルタル膨張試験における蒸気槽中の供試体と異り、本モデル溶液－骨材反応系が密封状態で貯蔵されるので、アルカリ・シリカ反応の進行においてアルカリ量とともに重要とされている水分（28）の供給量が問題となる。とくに表面積の大きい微小粒径の反応性骨材におけるような反応系ではアルカリ・シリカ反応の進行に必要な水量が不足したものと思われる。一方、膨張量が大きい粒度範囲 $0.3\text{--}0.15\text{mm}$ 、NaOH添加率 2.0% のモルタルに相当するモデル溶液－骨材反応系で認められた粒状多孔質生成物は、真空乾燥（SEM観察用試料を作成するため）以前に実体顕微鏡で観察すると、写真3－26に示すように水ガラス状であった。このことは、前述のような反応系とモルタルの水分供給量における相違による影響を考慮しなければならないが、多孔質生成物が湿潤状態では水ガラス状になるまでに水分を吸水できることを示しているものと思われる。さらに、アルカリ・シリカ反応による反応生成物の形態の多様性(19,20)からも、粒径の大きい反応性骨材の場合にみられた様なゲル状生成物と異った形態の反応生成物の形成もモルタル膨張に影響するものと推測される。そして、本実験の反応系に相当するモルタルの配合のように比較的モルタル中の反応性骨材量が 50% と多い場合における反応性骨材の粒径によってモルタルの膨張量が異なることは、このような反応生成物の形態の相違とも関係すると思われる。

5. ま と め

本章では、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張特性を明らかにするため、モルタル中のアルカリ量と多孔質な（吸水率； 15.39% ）オパール骨材の粒径及び混入量別に作成したモルタルの膨張量との関係について実験的検討を加えるとともに、多孔質（吸水率； 15.39% ）及び密実な（吸水率； 1.79% ）2種類のオパール骨材を含有したモルタルにおいてASTM規格では把握できない初期材令（材令1ヶ月程度）におけるモルタルの

膨張過程を明らかにした。また、前述の2種類のオパール骨材について内部空隙も含めた比表面積を測定することによって反応性骨材の比表面積とモルタルの膨張量の関係について若干の考察を加えた。そして、多孔質及び密実な2種類のオパール骨材と7～28日材令における実際のモルタルの細孔溶液中のアルカリイオン濃度に相当するNaOHを $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液に添加して作成したモデル溶液との反応生成物の形態を走査型電子顕微鏡によって観察し、モルタルの膨張量との関係について実験的検討を加えた。以下に得られた結果を要約して本章の結論とする。

1) 反応性骨材を含んだモルタルにNaOHを添加（セメントに対する重量百分率2.0%まで）すると、膨張量が大きくなる。とくに、反応性骨材量が比較的多く（混入率50%）、NaOH添加率2.0%のようにアルカリ及び水酸基イオン濃度が高い場合膨張量が非常に大きくなる。さらに、膨張量は反応性骨材の粒度によっても異なり、比較的細かい骨材を含んだモルタルで大きい。しかし、モルタル中の反応部骨材が少ない場合にはNaOH添加率の増大とともに膨張量は必ずしも大きくならず、ある値以上の範囲ではNaOHの添加量の増加とともに膨張量はむしろ減少する。これは、多孔性オパール含有モルタルの長期材令（材令5～6ヶ月）における膨張量は、2章で得られた密実なオパール含有モルタルについての結果と異なり、反応生成物の組成にも関係することを示しているものと思われる。

2) ASTMに準じた測定間隔ではみられなかったモルタルの初期膨張特性は、反応性骨材の粒径の相違が膨張の進行割合に影響することを顕著に示している。すなわち、反応性骨材の粒径が大きく（粒度範囲5-2.5mm）、モルタル中のアルカリ及び水酸基イオン濃度が低い場合、数日間にわたりモルタルは収縮を示している。この差異は反応性骨材の比表面積の相違によるものと考えられる。さらに、モルタル中のアルカリ量の変化にともなう膨張量の変化を考慮すると、モルタルの膨張は使用する反応性骨材の比表面積及び細孔溶液中のアルカリ及び水酸基イオン濃度の両方に影響されることが推察される。

3) 多孔質及び密実な2種類のオパール骨材を用いたモルタルの長期材令（材令5～6ヶ月）における膨張量（混入率10%）は反応性骨材の種類にかかわらず骨材の内部及び外部表面積を含めた比表面積が $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ 程度まで骨材の比表面積に比例して大きくなる。そして、この値以上に比表面積が大きくなると短期間でアルカリ・シリカ間の反応が進み、アルカリ成分が消費されると同時に水酸基イオン濃度が減少し、アルカリ・シリカ反応速度が低下するために膨張量が小さくなるものと考えられる。

4) 反応性骨材の種類、粒径及びモデル溶液中のナトリウムイオン濃度の相違によって

反応生成物の形態がかなり異ることが明らかになった。

5) 多孔性のオパール骨材に関して、モデル溶液－骨材反応系において観察された反応生成物の形態とモルタルの膨張特性との間にある程度相関性が存在する。そして、粒径及びアルカリ量の変化にともなう膨張量の変化には反応生成物の形態が影響するものと推測されるが、本実験におけるモデル溶液－骨材反応系とモルタル膨張試験の養生条件の相違による水分供給量の差異があり必ずしも本実験で用いた全ての反応性骨材に対して明らかにできなかった。

〔参考文献〕

- 1) Diamond, S., Mechanism of Alkali-Silica Reaction and Expansion-A Review and Reassessment, pp71, Unpublished, 1971.
- 2) Stanton, T.E., Expansion of Concrete through Reaction between Cement and Aggregate, Proc. ASCE, Vol.66, pp1781～1811, 1940.
- 3) Hobbs, D.W. and Gutteridge, W.A., Particle Size of Aggregate and Its Influence upon the Expansion Caused by the Alkali-Silica Reaction, Magazine of Concrete Research, Vol.31, No.109, pp235～242, 1979.
- 4) McConnell, D., Mielenz, R.C., Holland, W.Y. and Green, K.T., Cement Aggregate Reaction in Concrete, Journal of A.C.I. Vol.44, No.2 pp93～128, 1947.
- 5) Bredsdorff, P., Poulsen, E. and Spohr, H., Experiments on Mortar Bars Prepared with Selected Danish Aggregates, Progress Report T-2, Danish Nat. Inst. of Building Res. and Acad. of Tech. Sci. Committee on Alkali Reaction in Concrete, Copenhagen, pp82, 1966.
- 6) 榎場重正, 川村満紀, 岡田光芳, アルカリ骨材反応に関する基礎的研究, 材料, Vol.26, No.290, pp1078～1084, 1977.
- 7) Vivian, H.E., Studies in Cement-Aggregate Reaction, XII The Effect of Amount of Added Alkalis on Mortar Expansion, C.S.I.R.O. Bulletin, No.256, pp31～47, 1950.
- 8) 中村修吾, 金子恒大, 塩分を含むコンクリート中の鉄筋の発生に関する研究, コンク

- リート工学, vol.13, No.1, pp19~29, 1975.
- 9) 中野錦一, 小林茂広, 有本養晴, 反応性骨材とアルカリ化合物がアルカリ・シリカ反応の膨張におよぼす影響, セメント技術年報, 38, pp106~109, 昭和59年
- 10) 榑場重正, 川村満紀, 竹本邦夫, アルカリ骨材反応に関する基礎的研究, 第1回コンクリート工学年次講演会講演論文集, pp145~148, 1979.
- 11) 川村満紀, 竹本邦夫, 榑場重正, アルカリ・シリカ反応に関する基礎的研究, 金沢大学工学部紀要, Vol.15, No.1, pp43~51, 昭和57年.
- 12) 榑場重正, 川村満紀, 竹本邦夫, アルカリ骨材反応によるモルタルの膨張特性, セメント技術年報, 34, pp117~120, 昭和55年.
- 13) 榑場重正, 川村満紀, 竹本邦夫, アルカリ・シリカ反応によるセメントの膨張特性と反応機構, セメントコンクリート, No.408, pp8~15, Feb.1981.
- 14) Hobbs, D.W., Expansion of Concrete due to Alkali-Silica Reaction ; An Explanation, Magazine of Concrete Research, Vol.30, No.105, pp215~220, 1978.
- 15) Vivian, H.E., Studies in Cement-Aggregate Reaction. XIX. The Effect on Mortar Expansion of the Particle Size of Reactive Component in the Aggregate, Australian Journal of Applied Science, Vol.2, pp488~494, 1951.
- 16) Diamond, S. and Thaulow, N.A., A Study of Expansion due to Alkali-Silica Reaction as Conditioned by the Grain Size of the Reactive Aggregate, Cem.Concr.Res.Vol.4. No.4, pp591~607, 1974.
- 17) Sprung. S., Influence on the Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Proc. Symp. on Alkali-Aggregate Reaction-Preventive Measures, Reykjavik, Iceland, Aug., 1975.
- 18) Stanton, T.E., Porter, O.J., Meder, L.C. and Allen, N., California Experincnes with the Expansion of Concrete thorough Reaction between Cement and Aggregate, Journal of A.C.I., Vol.13, No.3, pp209~236, Jan.,1942.
- 19) Diamond. S., Beltane Opal, Its Alkali Reaction Product, and Some Synthetic Alkali-Silica Gels - A Brief Look at Micromorphology, Proc. 4th Int. Conf. on the Effects of Alkalies in Coment and Concrete, pp181~197, 1987.

- 20) 森野奎二, アルカリ反応性骨材の岩石学的考察, 第6回コンクリート工学年次講演会講演論文集, pp241~244, 1984.
- 21) Hansen, W.C., Studies Relating to the Mechanism by Which Alkali-Aggregate Reaction Produces Expansion in Concrete, ACI Journal, Proc. Vol.40, No.3, pp213~227, 1944.
- 22) Idorn, G.M., Studies of Disintergrated Concrete-Part 1. Progress Report N, Committee on Alkali Reaction in Concrete, Danish, Nat. Inst. of Build. Res. and Acad. of Tech. pp27~30, 1961.
- 23) Longuet, P., Burglen, L. and Zelwer, A., la Phase Liquide Du Ciment Hydrate, A Rev. des Matériaux de Constructions et des Travaux Publics, Ciment et Betons, 676, 35, 1973.
- 24) Diamond, S., Long-Term Status of Calcium Hydroxide Saturation of Pore Solutions in Hardened Cement, Cem. and Concr. Res., Vol.5, pp606~616, 1975.
- 25) Bates, R.G., Bower, V.E. and Smith, E.R., Calcium Hydroxide as a Highly Alkaline pH Standard, J. Research Natl. Bur. Standards, Vol.56, 305, 1956.
- 26) Grenberg, S.A. and Copeland, L.E., The Thermodynamic Functions for the Solution of Calcium Hydroxide in Water, J. Phys. Chem., Vol.64, No.8, pp1057~1059, 1960.
- 27) Vail, J.G., Soluble Silicates, Their Properties and Uses, Chemistry Reinhold Publ. Corp., New York., pp357, 1952.
- 28) Vivian, H.E., Studies in Cement-Aggregate Reaction., XI. The Effect on Mortar Expansion of Amount of Available Water in Mortar, C.S.I.R. O. Australia Bulletin, No.556, pp21~31, 1956.
- 29) Lorman, W.R., The Theory of Concrete Creep, Proc. ASTM, Vol.40, pp1082~1102, 1940.
- 30) McGowan, J.K. and Vivian, H.E., Studies in Cement-Aggregate Reaction XX, The Correlation between Crack Development and Expansion of Mortar, Australian Journal of Applied Science, Vol.3, pp228~232, 1952.

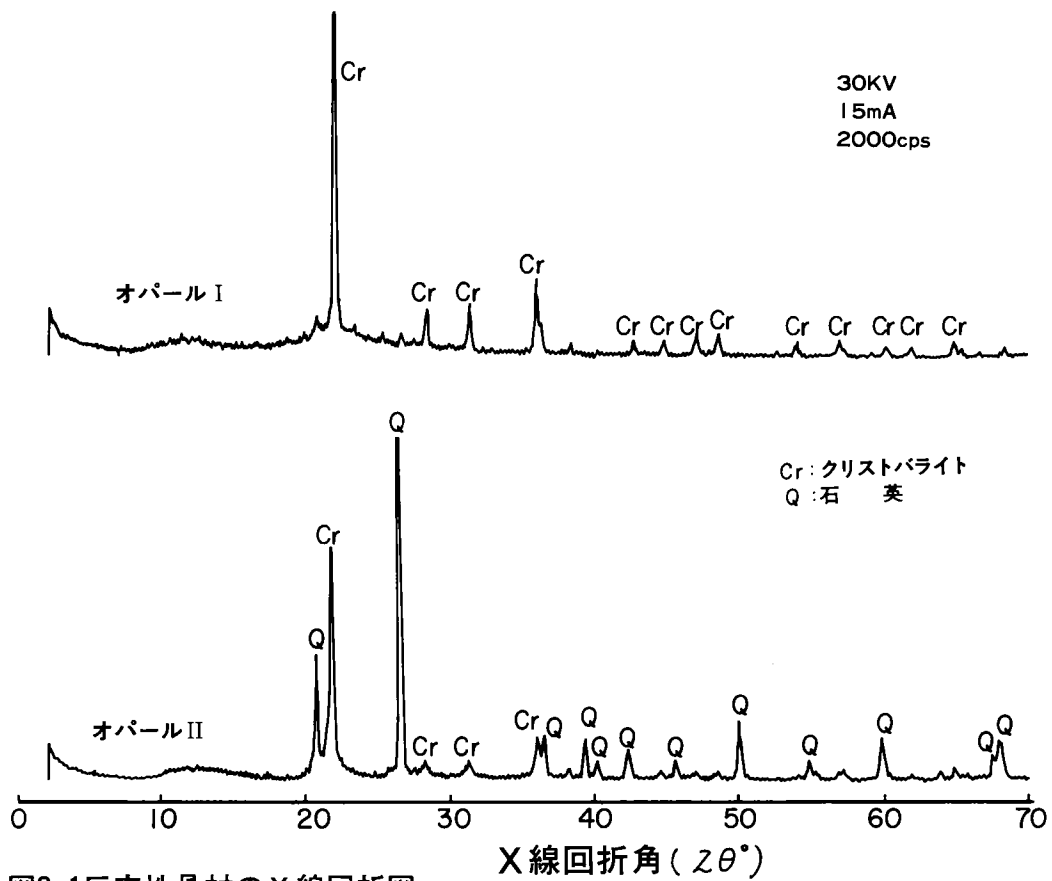


図3-1反応性骨材のX線回析図

表3-1 反応性骨材の物理的性質及び化学成分

	オパールⅠ	オパールⅡ
SiO ₂	95.6	94.4
Al ₂ O ₃	1.0	1.9
Fe ₂ O ₃	0.4	0.5
CaO	0.0	0.0
MgO	0.2	1.2
Na ₂ O	0.00	0.44
K ₂ O	0.00	0.69
SO ₃	0.0	0.0
比 重	1.89	2.29
吸水率, %	15.39	1.79
R _c ; mM/l	110	158
S _c ; mM/l	1375	558

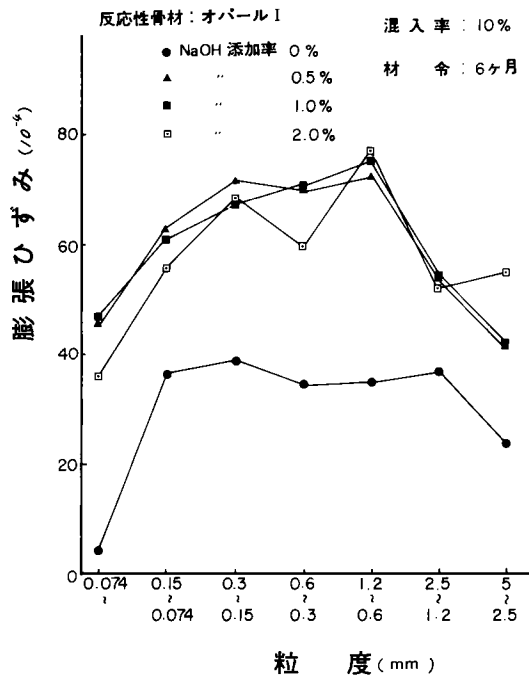


図3-2 モルタルの膨張と反応性骨材の粒度の関係

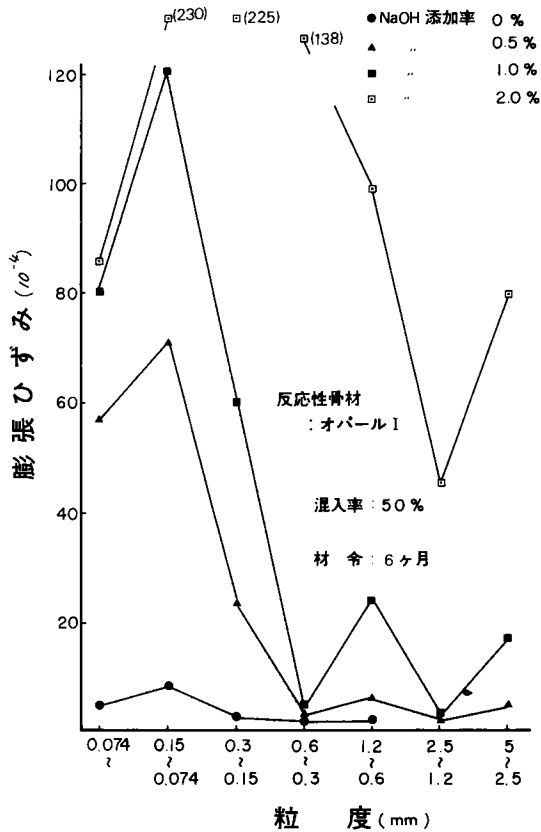


図3-3 モルタルの膨張と反応性骨材の粒度の関係

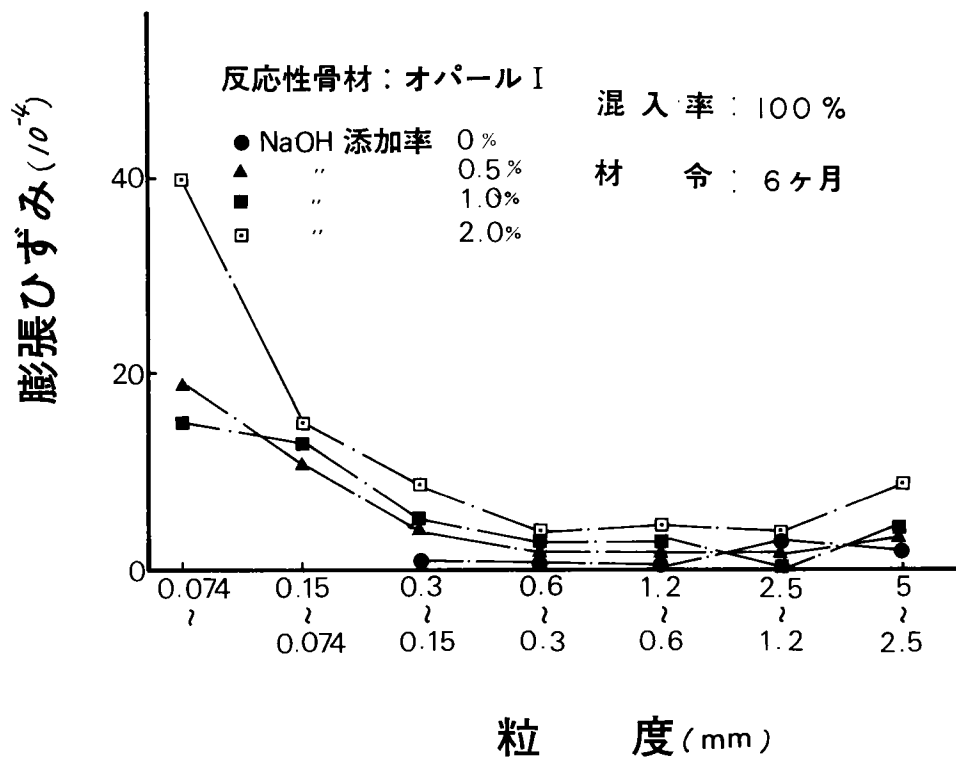


図3-4 モルタルの膨張と反応性骨材の粒度の関係

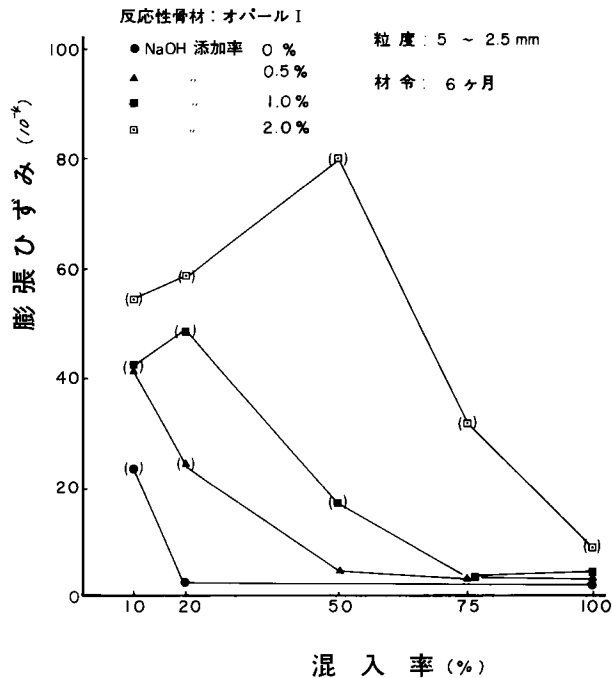


図3-5 モルタルの膨張と反応性骨材の混入率の関係

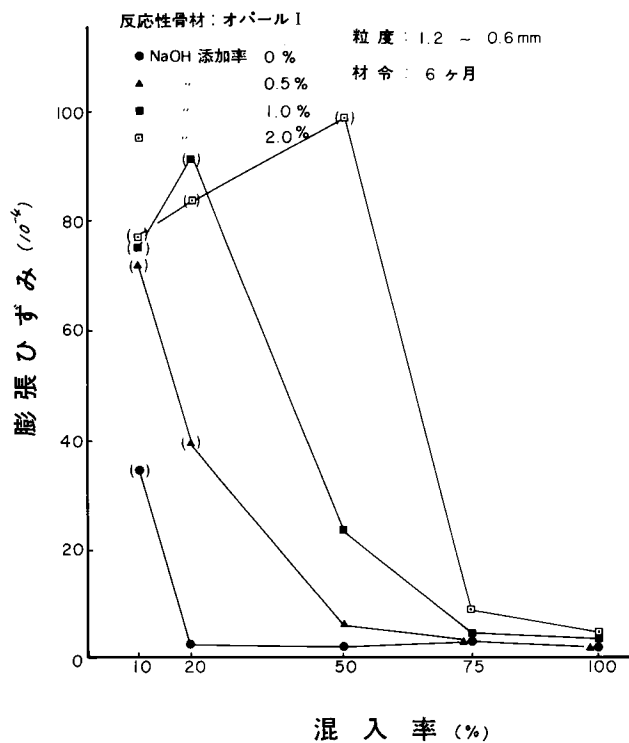


図3-6 モルタルの膨張と反応性骨材の混入率の関係

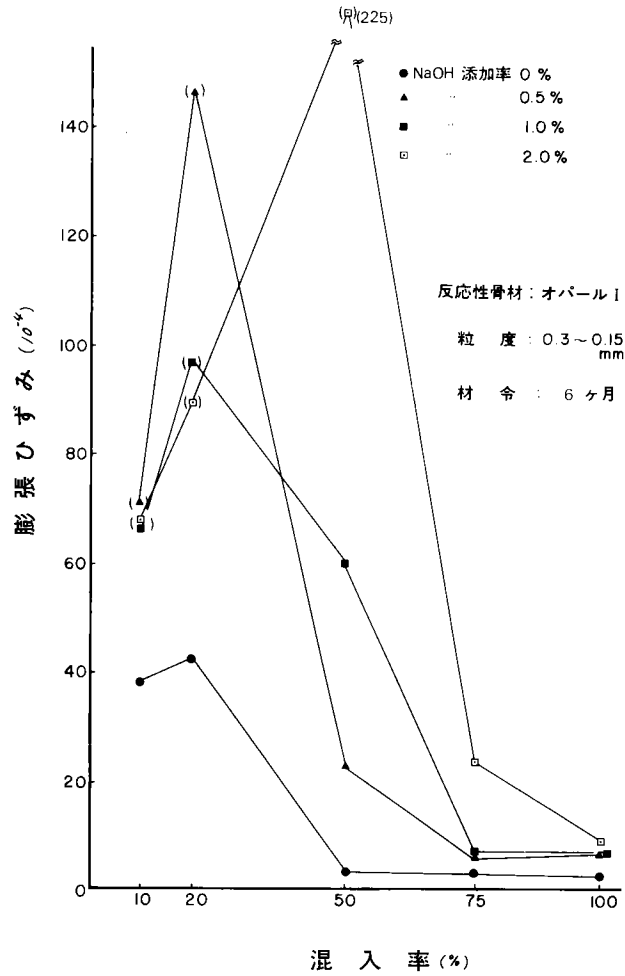


図3-7 モルタルの膨張と反応性骨材の混入率の関係

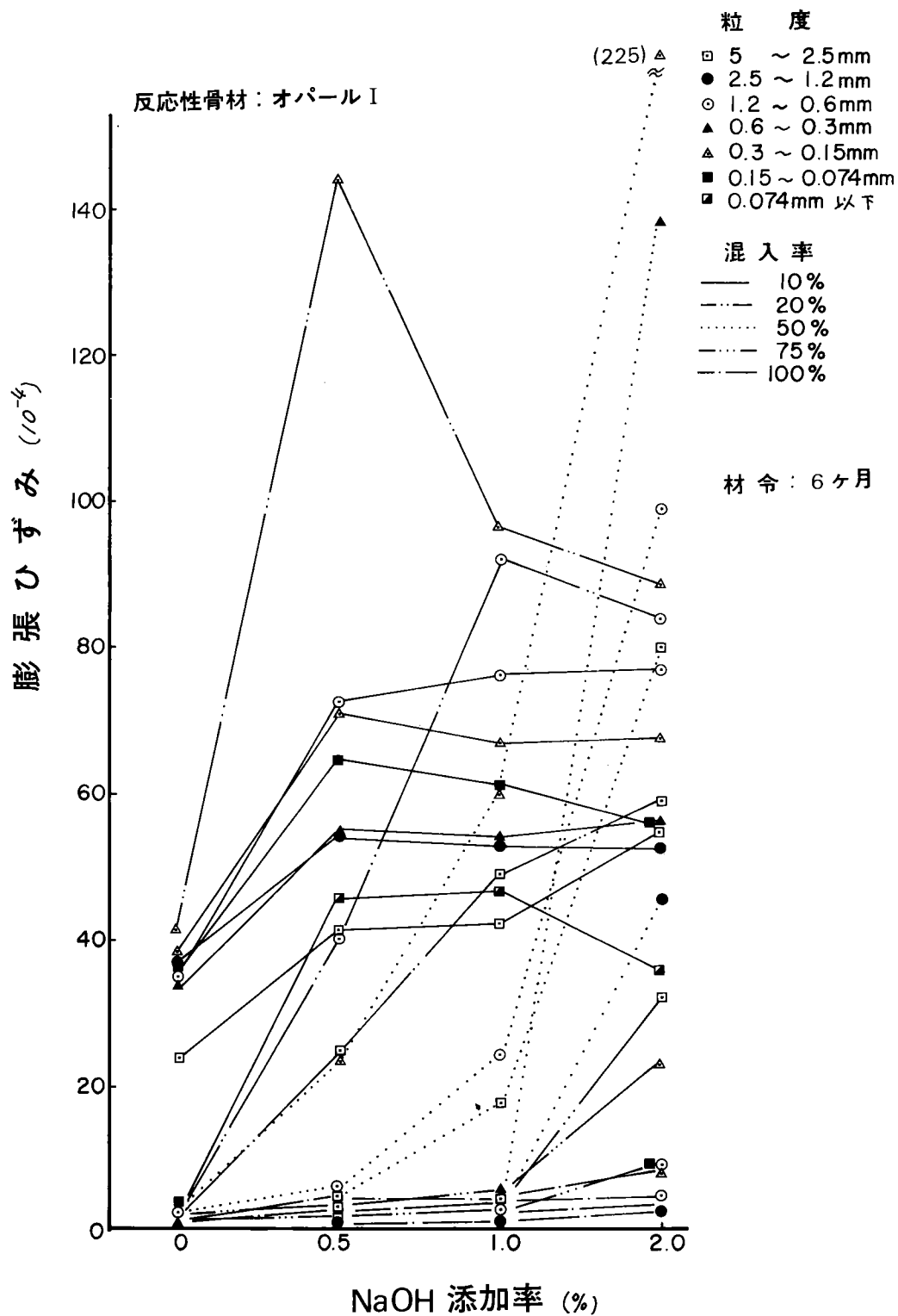


図3-8 モルタルの膨張と水酸化ナトリウム添加率の関係

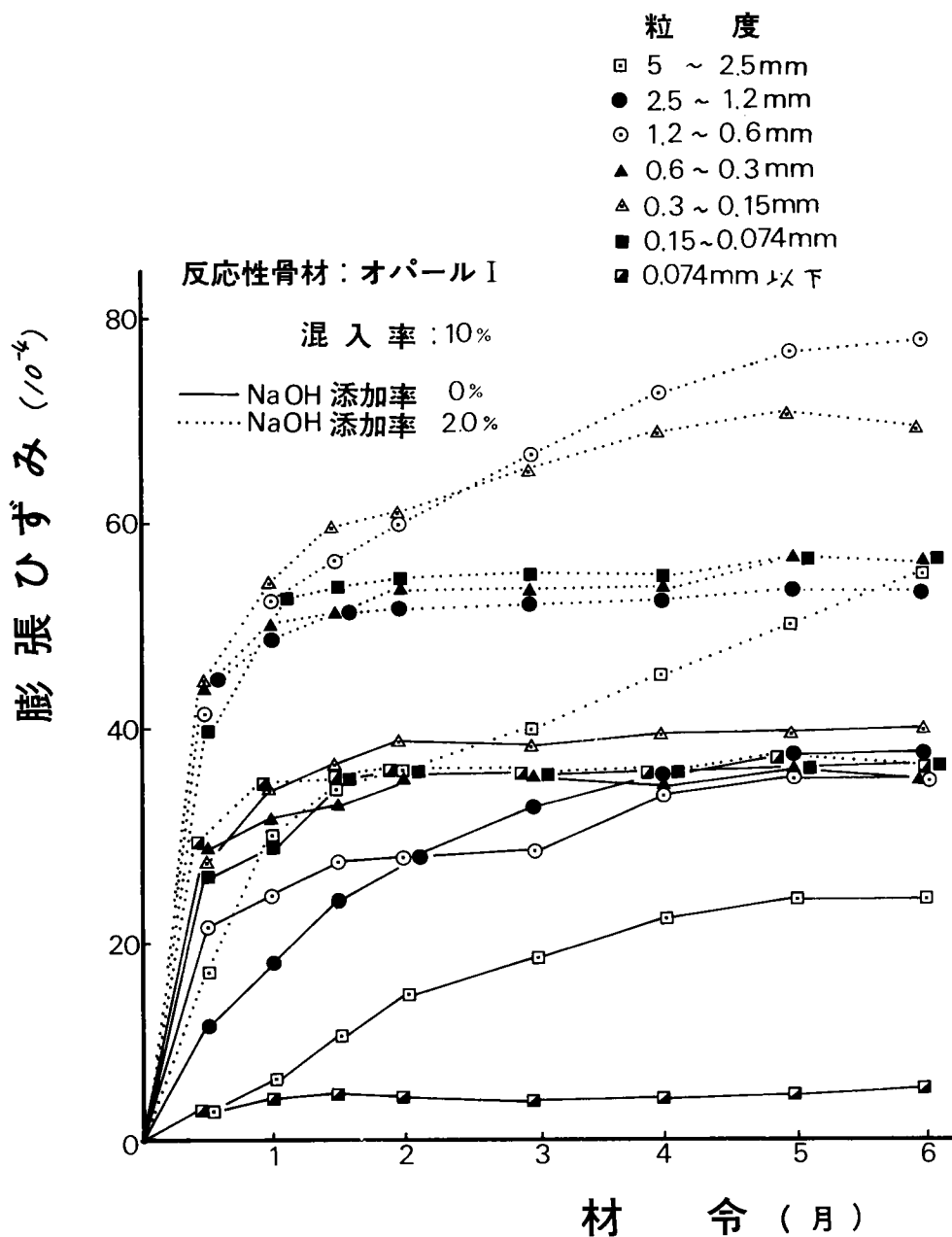


図3-9 モルタルの膨張の経時変化

表3-2 係数m及びn

		m (10^{-4})				n (日)			
粒度 (mm)	混入率 (%)	NaOH添加率 (%)				NaOH添加率 (%)			
		0	0.5	1.0	2.0	0	0.5	1.0	2.0
5 	10	39	120	70	63	117	348	115	42
	50	—	5	24	96	—	16	69	44
2.5	100	3	4	4	11	17	4	10	32
2.5 	10	48	58	56	54	48	14	8	3
	50	—	2	3	46	—	6	15	2
1.2	100	2	1	1	3	16	8	13	71
1.2 	10	38	82	84	85	19	21	16	23
	50	2	6	25	113	20	18	10	30
0.6	100	1	3	3	6	9	9	13	43
0.6 	10	35	75	75	60	4	1	2	5
	50	2	3	7	151	4	30	8	38
0.3	100	1	2	2	3	0	19	37	17
0.3 	10	40	73	71	73	5	3	8	11
	50	3	38	70	286	1	99	22	65
0.15	100	1	5	5	9	1	14	14	14
0.15 	10	38	66	62	57	6	1	2	4
	50	7	75	123	246	—	0	5	10
0.074	100	—	9	13	14	—	25	—	22
0.074 	10	4	46	48	37	1	1	5	3
	50	5	58	82	89	10	0	1	16
	100	—	14	15	38	—	1	—	10



写真3-1 モルタル供試体(粒度:5-2.5mm)
表面のひびわれ

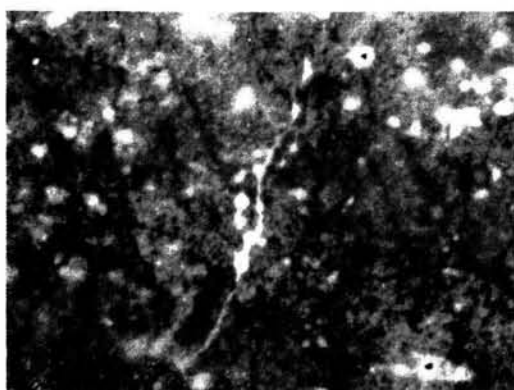


写真3-2 モルタル供試体(粒度:5-2.5mm)
表面のひびわれ

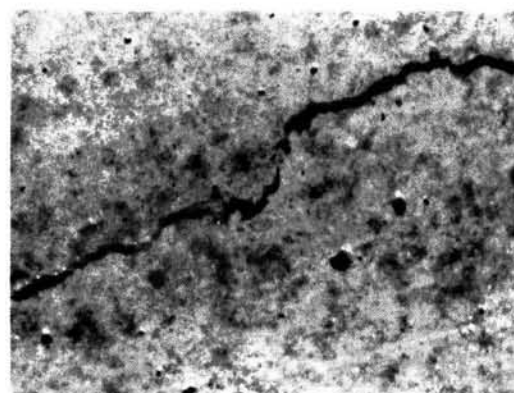


写真3-3 モルタル供試体(粒度:0.3-0.15mm)
表面のひびわれ

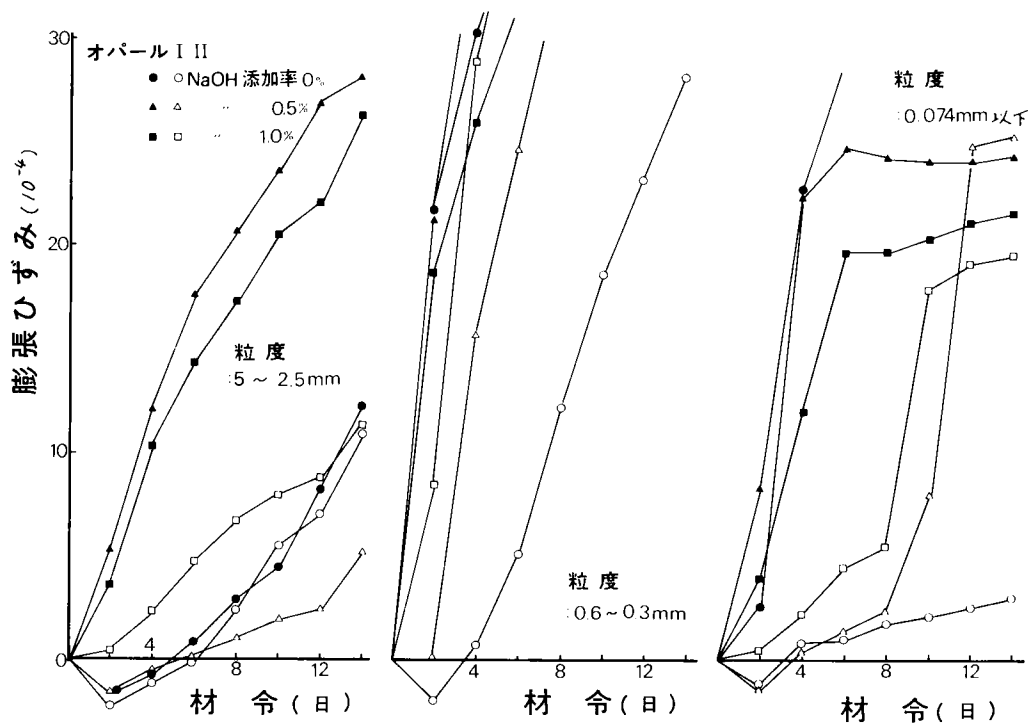


図3-10 モルタルの膨張の経時変化

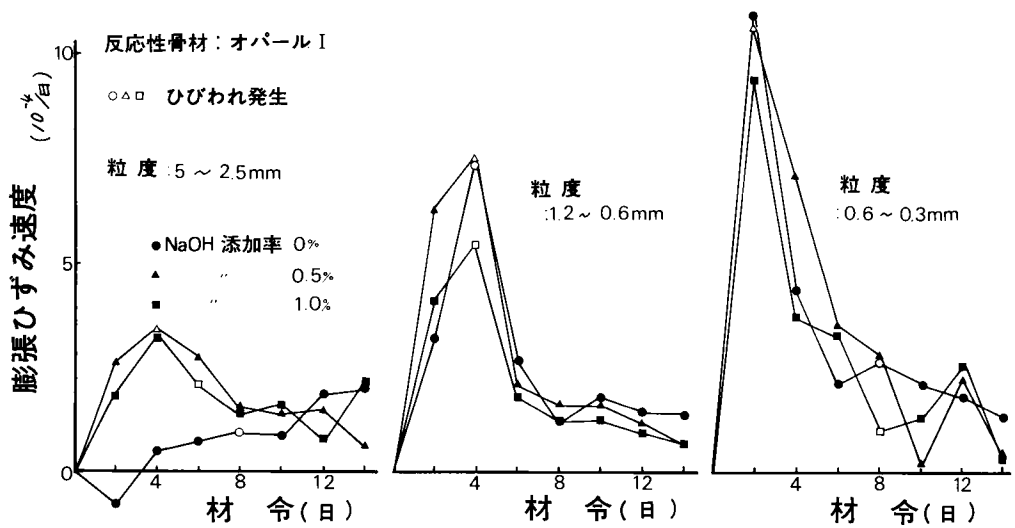


図3-11(a) オパール I を用いたモルタルの膨張ひずみ速度と材令の関係

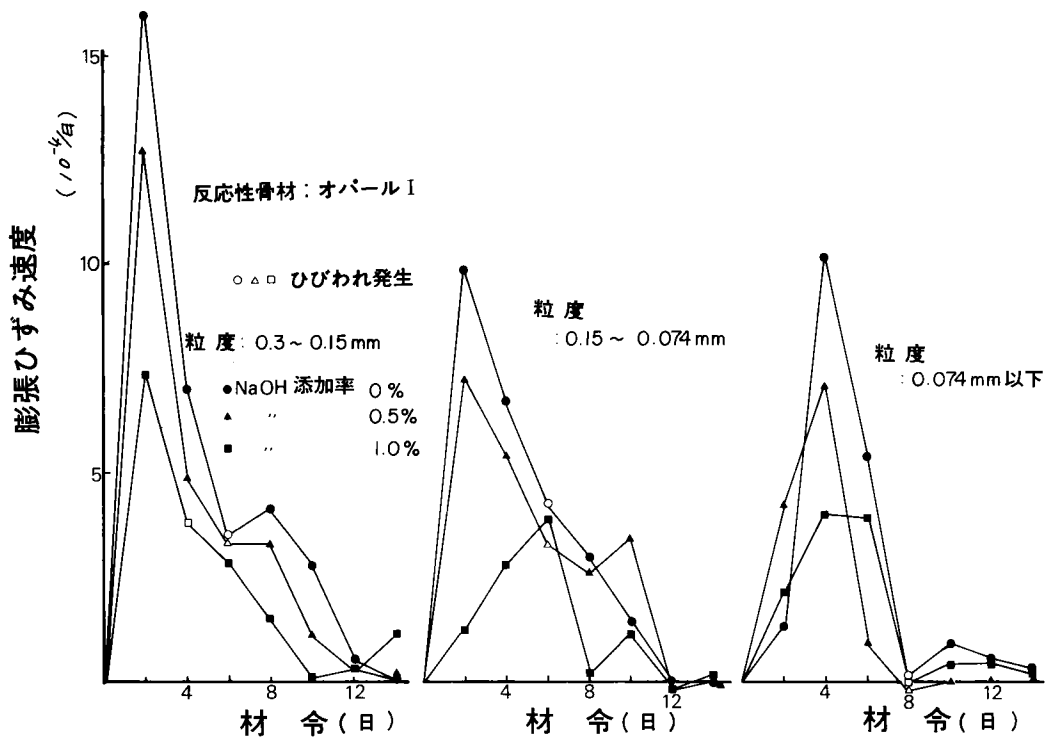


図3-11(b) オパール I を用いたモルタルの膨張ひずみ速度と材令の関係

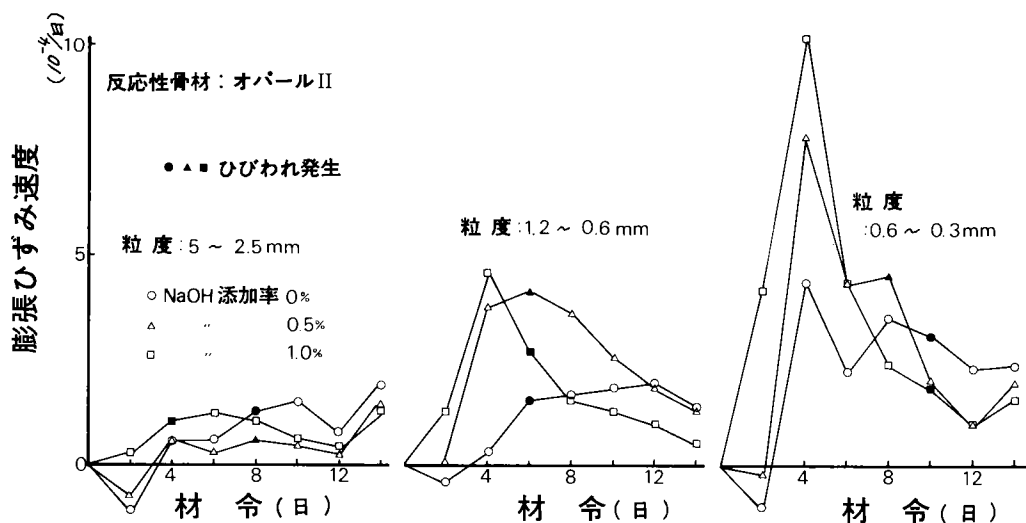


図3-12(a) オパールIIを用いたモルタルの膨張ひずみ速度と材令の関係

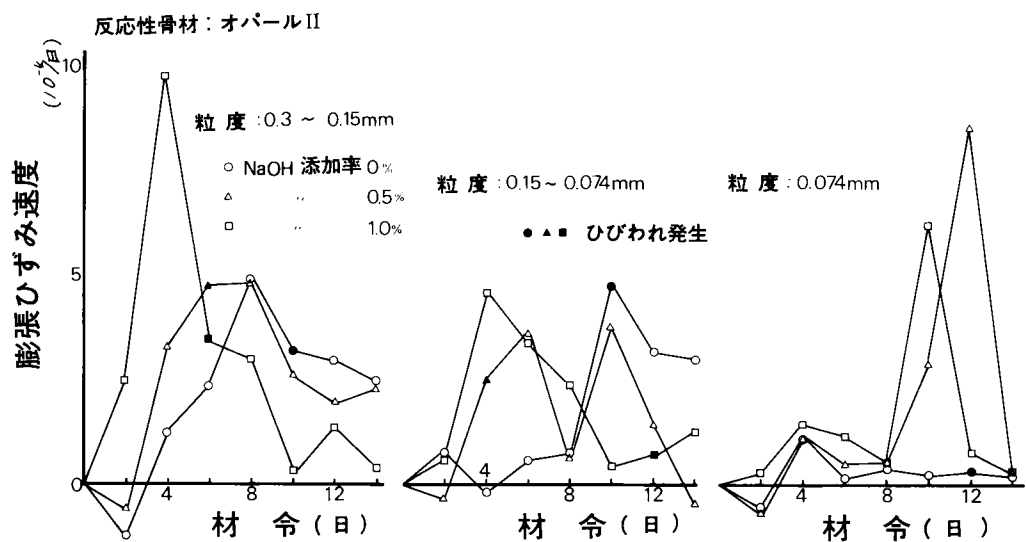


図3-12(b) オパールIIを用いたモルタルの膨張ひずみ速度と材令の関係

表3-3 オパールⅠ及びⅡの比表面積

粒 度 (mm)	オパールⅠ	オパールⅡ	豊浦標準砂
5 — 2.5	1.541	0.413	
2.5— 1.2	1.445	0.813	
1.2 — 0.6	1.317	1.363	
0.6 — 0.3	1.471	1.771	
0.3 — 0.15	1.665	2.054	0.349
0.15—0.074	1.739	2.211	
0.074—	2.620	6.620	

(m²/g)

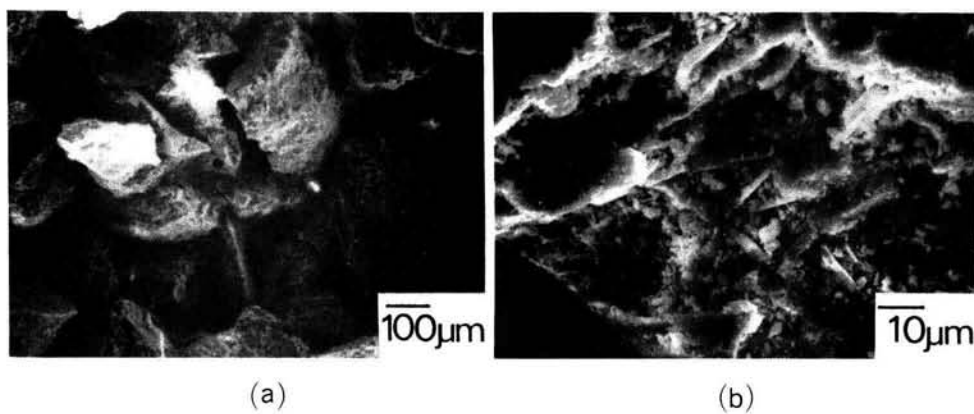


写真3-4 オパールⅠの骨材表面

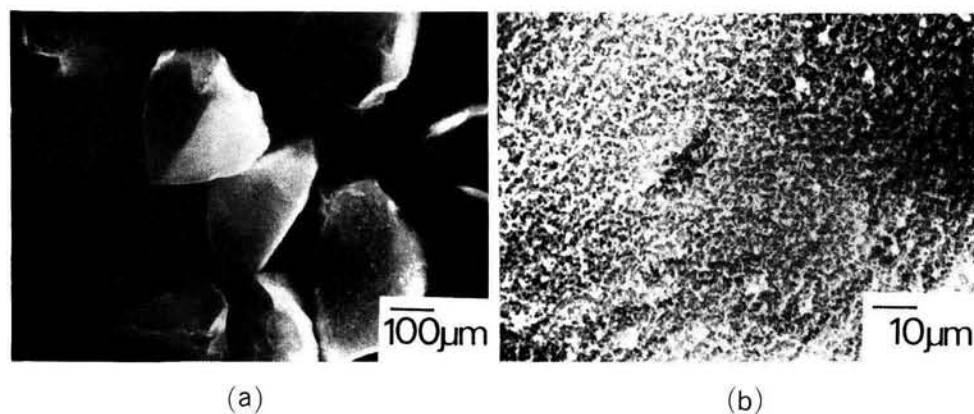


写真3-5 オパールⅡの骨材表面

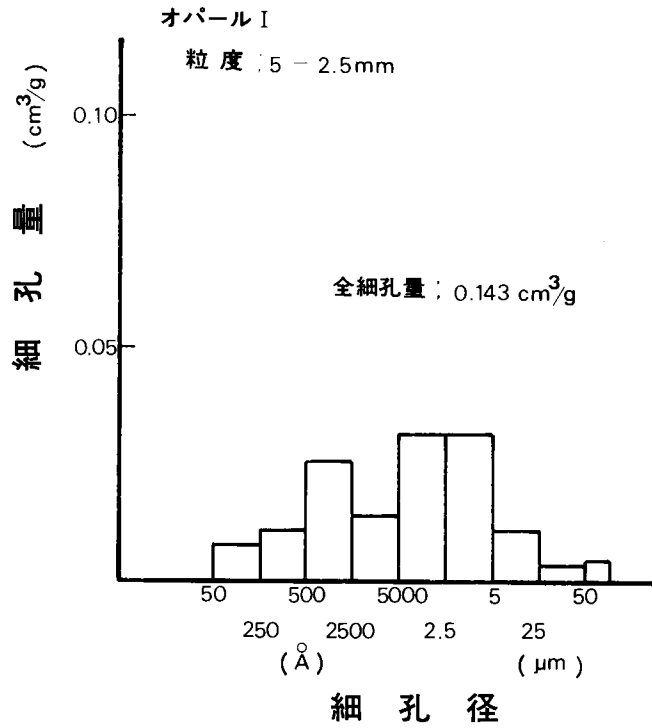


図3-13(a) オパール I 骨材の細孔径分布

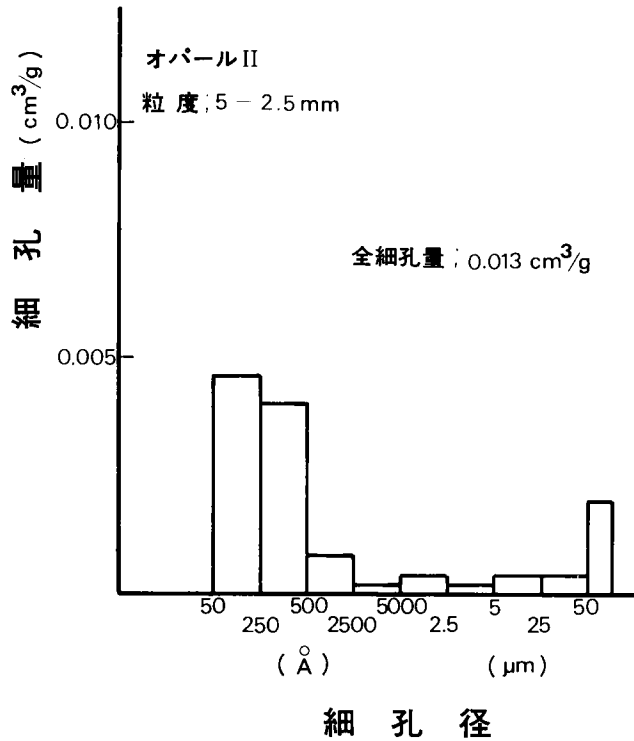


図3-13(b) オパール II 骨材の細孔径分布

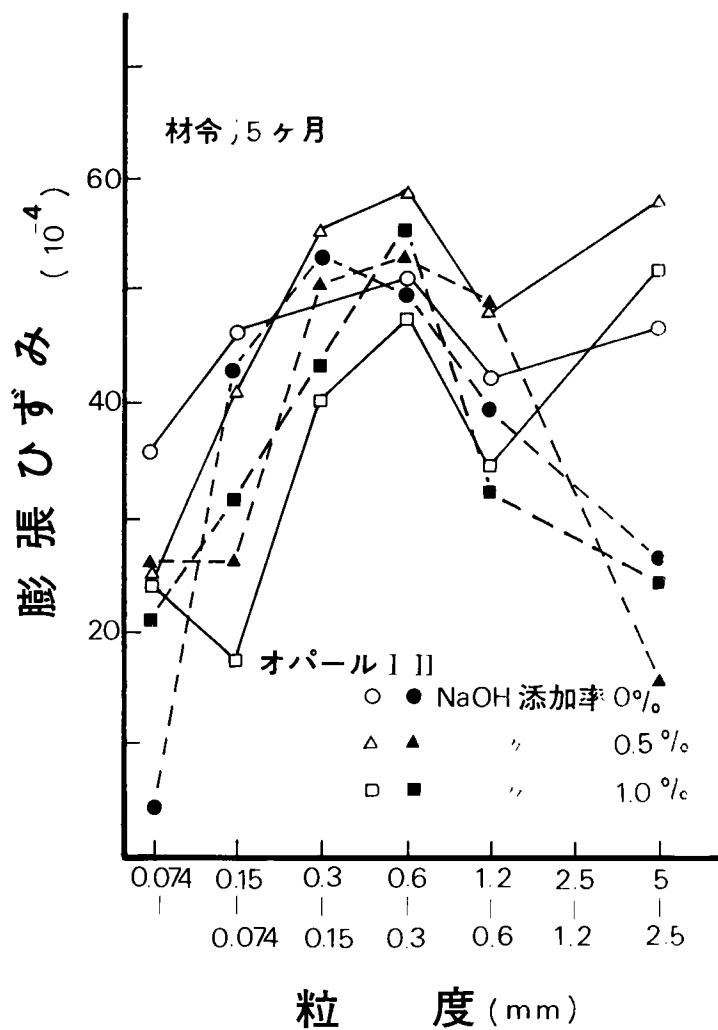


図3-14 反応性骨材の粒度とモルタル膨張の関係

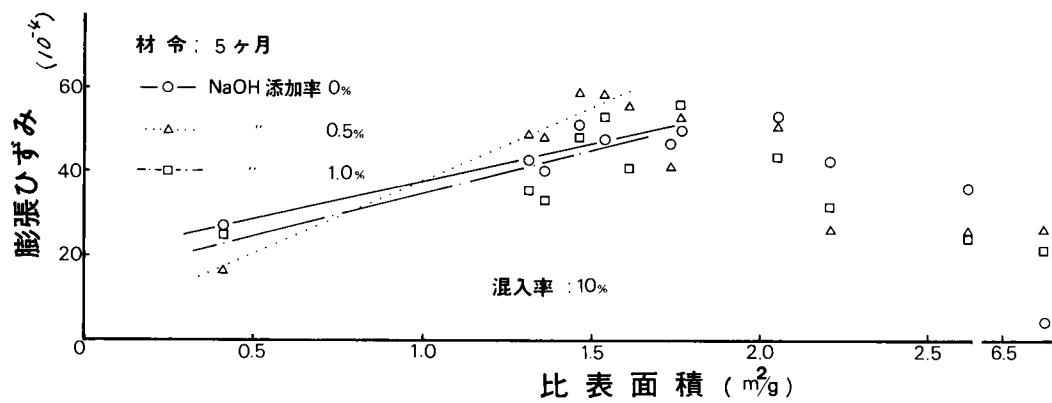


図3-15 反応性骨材の比表面積とモルタル膨張の関係

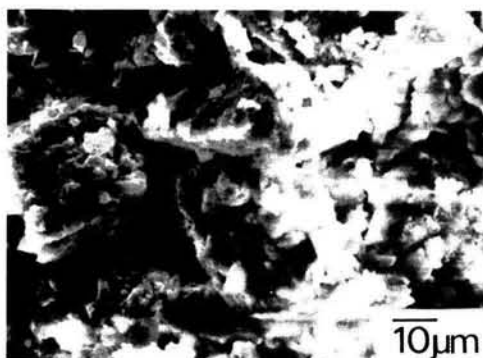


写真3-6 オパール I
 粒度：0.074mm以下
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液

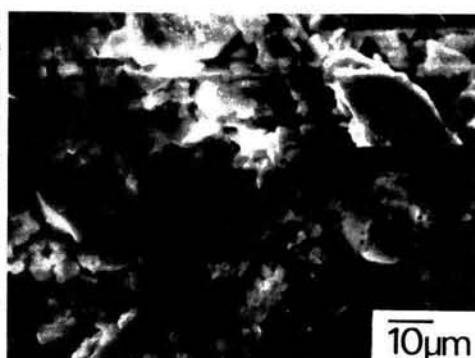


写真3-7 オパール II
 粒度：0.074mm以下
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液

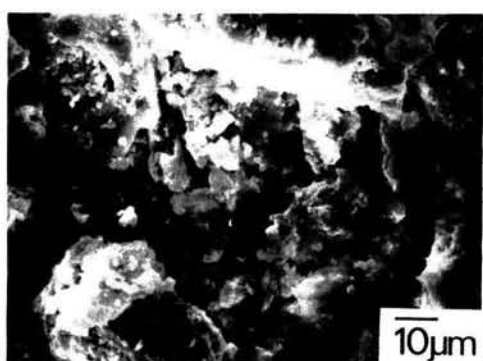


写真3-8 オパール I
 粒度：0.074mm以下
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles/l NaOH}$

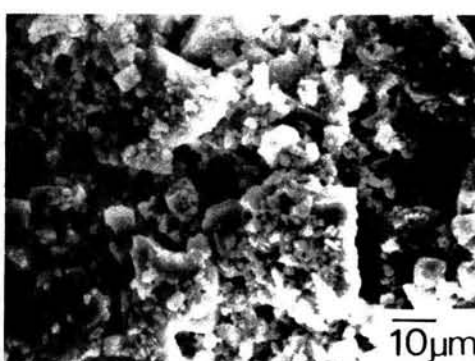


写真3-9 オパール II
 粒度：0.074mm以下
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles/l NaOH}$

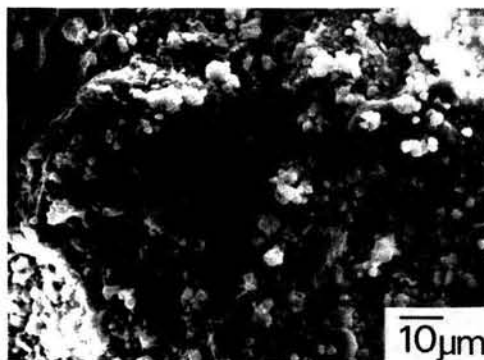


写真3-10 オパール I
 粒度：0.3-0.15mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5 \text{ moles/l NaOH}$

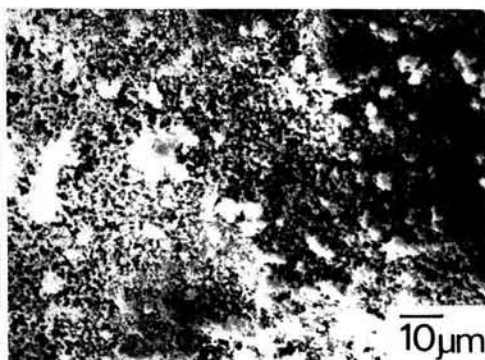


写真3-11 オパール I
 粒度：0.3-0.15mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0 \text{ moles/l NaOH}$

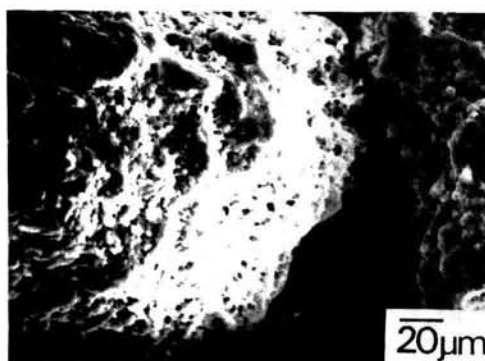


写真3-12 オパール I
 粒度：0.3-0.15mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles/l NaOH}$

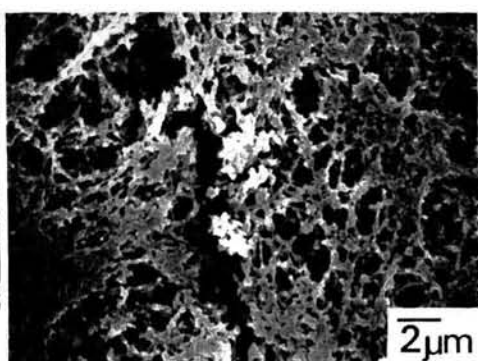


写真3-13 オパール I
 粒度：0.3-0.15mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles/l NaOH}$

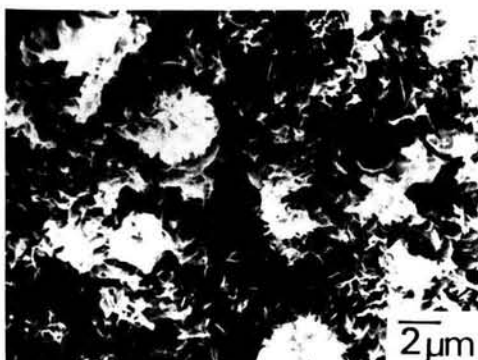


写真3-14 オパール I
 粒度：1.2-0.6mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5 \text{ moles/l NaOH}$

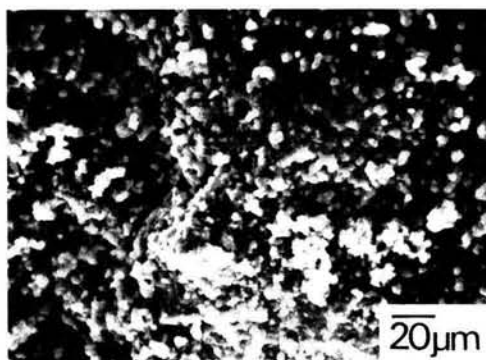


写真3-15 オパール I
 粒度：1.2-0.6mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0 \text{ moles/l NaOH}$

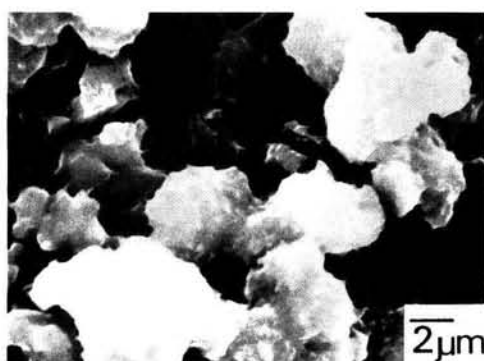


写真3-16 オパール I
 粒度：1.2-0.6mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0 \text{ moles/l NaOH}$

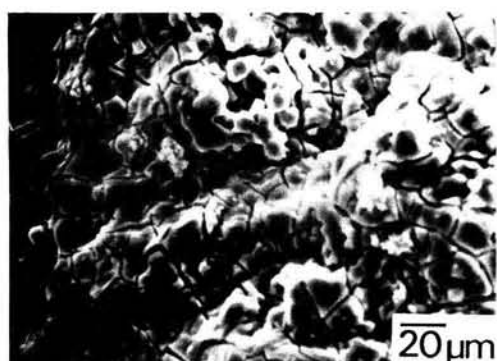


写真3-17 オパール I
 粒度：1.2-0.6mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles/l NaOH}$

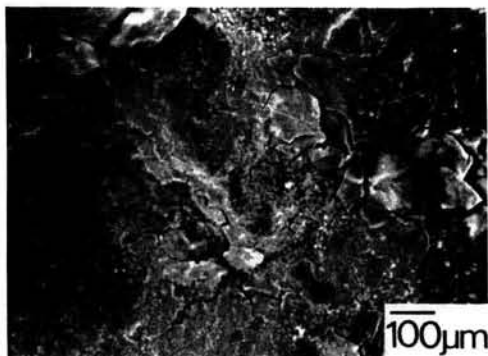


写真3-18 オパール I
 粒度：5-2.5mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0 \text{ moles} / \ell \text{ NaOH}$

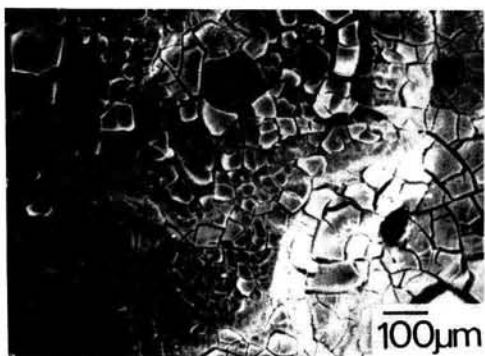


写真3-19 オパール I
 粒度：5-2.5mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles} / \ell \text{ NaOH}$

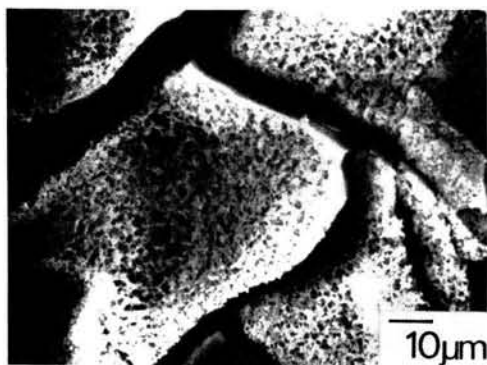


写真3-20 オパール I
 粒度：5-2.5mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0 \text{ moles} / \ell \text{ NaOH}$

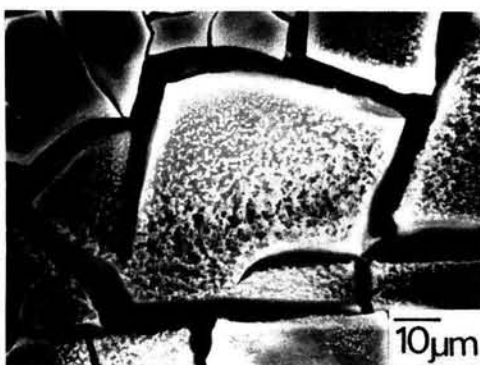


写真3-21 オパール I
 粒度：5-2.5mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles} / \ell \text{ NaOH}$

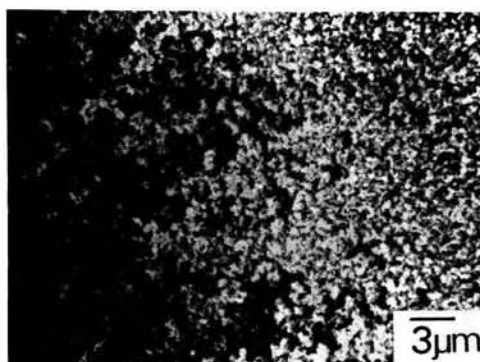


写真3-22 オパールⅠ
 粒度：5-2.5mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5 \text{ moles/l NaOH}$

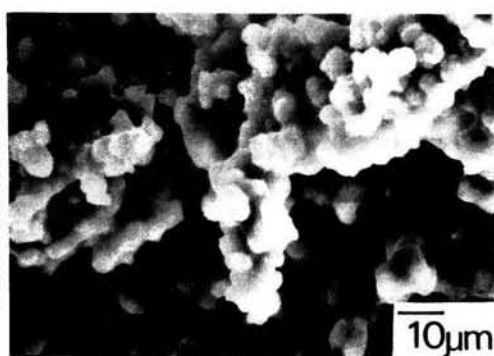


写真3-23 オパールⅡ
 粒度：5-2.5mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles/l NaOH}$

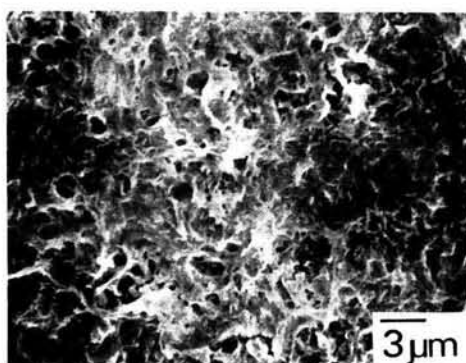


写真3-24 オパールⅡ
 粒度：5-2.5mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5 \text{ moles/l NaOH}$

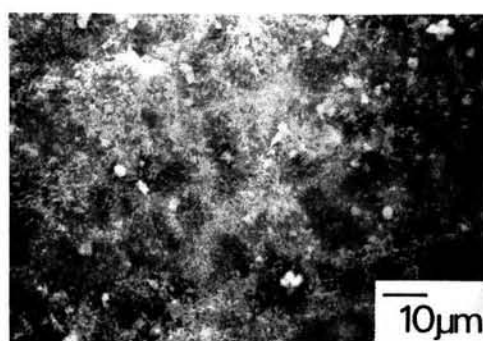


写真3-25 オパールⅡ
 粒度：1.2-0.6mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles/l NaOH}$

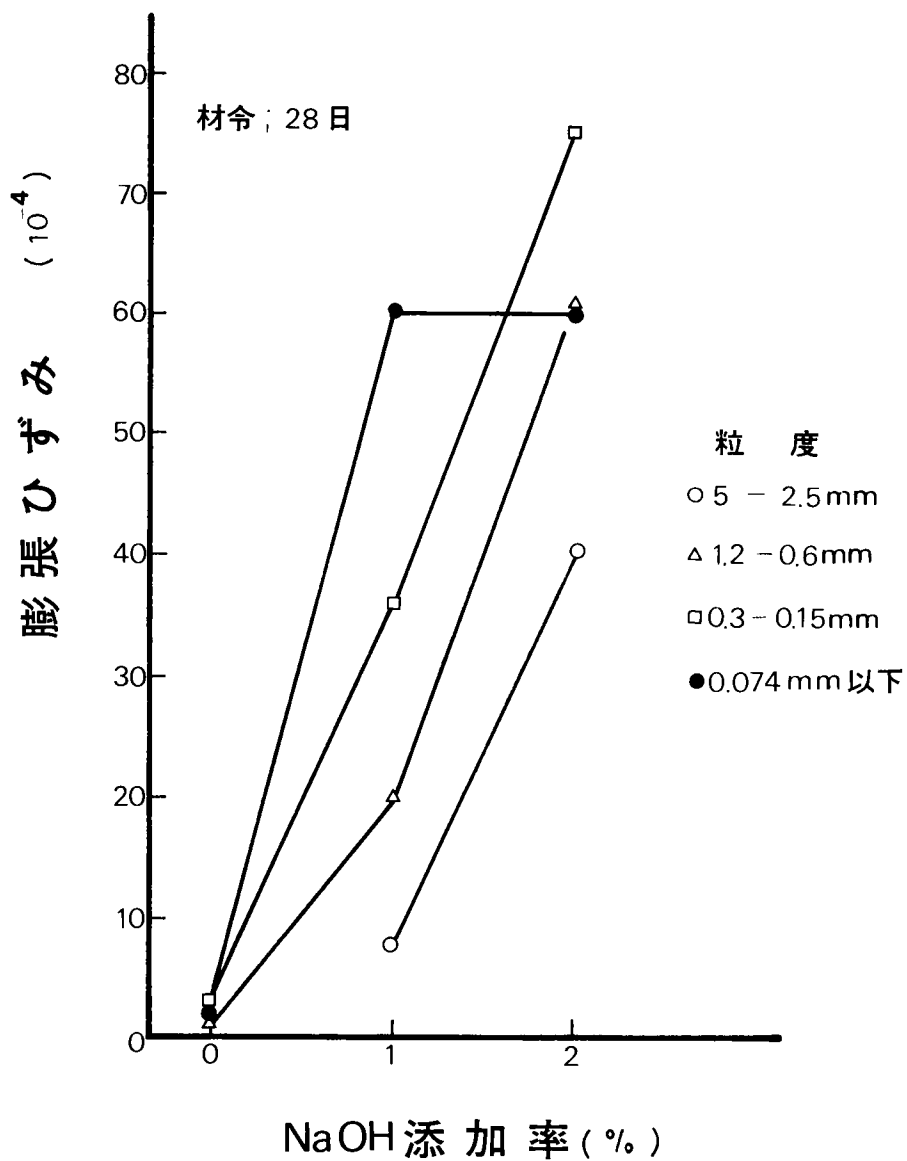


図3-16 NaOH添加率とモルタル膨張の関係

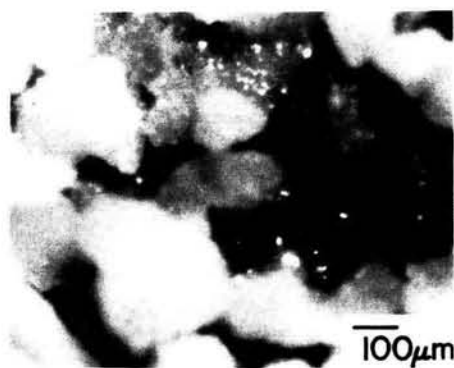


写真3-26 オパール I
粒度：0.3-0.15mm
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles/l NaOH}$

第4章 ポゾラン材料による アルカリ・シリカ膨張抑制効果

1. 序 論

アルカリ・シリカ反応を起こすような骨材は極めて少ないとされてきた(1)我国においても、最近実際のコンクリート構造物においてアルカリ・シリカ反応に起因すると思われるひびわれ発生及び異常膨張はまれな現象とはいえなくなりつつある(2,3)。さらに今後良質骨材の不足、コンクリート中のアルカリ濃度の上昇のために反応の発生する可能性の高いことから、アルカリ・シリカ反応に対する適切な防止対策の確立が急務とされている。

現在においては、いかなる反応性骨材でも適切にこれを排除することができる試験方法が確立されていないので(4)、アルカリ・シリカ反応の発生を防止する確実な対策はないといっても過言でないのが実状である。アルカリ・シリカ反応による膨張は、前章でも明らかなように使用材料、配合及び環境条件等の多くの要因によって複雑に影響され、アルカリ・シリカ反応によって被害を受けたコンクリート構造物の補修は困難である。さらに一旦被害を受けたコンクリート構造物においては、反応を停止させることによって将来被害が拡大しないことを保証できるような対策はないともいわれている。たとえば、種々のひびわれの補修方法として用いられることが多い樹脂注入は、アルカリ・シリカ反応によるひびわれの補修法として必ずしも良好な結果をもたらすものではないようである(5)。すなわち、補修の対象となるコンクリートが十分乾燥していない状態では反応はコンクリート中の水分によって進行し、別の部位に新しいひびわれが発生することが指摘されている。

したがって、コンクリートの製造時において有害なアルカリ・シリカ反応の発生を抑制できるような材料の配合及び選択が重要である。そのような方策の一つとしてコンクリートにポゾラン材料を添加することがアルカリ・シリカ反応による膨張を抑制する有効な手段であることはかなり以前より確認されている。しかし、ポゾランのアルカリ・シリカ反応におよぼす影響は非常に複雑であり、全てのポゾランがアルカリ・シリカ膨張を抑制する効果があるのではなく、ポゾランの種類によってはかえってアルカリ・シリカ膨張を助長するものさえある。Pepper及びMather(6)は膨張の低減に対して有効なポゾラン材料として、焼成珪藻土、焼成粘土及び頁岩、火山ガラス及び人工ガラス、凝灰岩、フライアッシュ及び高炉スラグをあげ、膨張の低減に効果のないポゾランとして粉末石英、非焼成珪

藻土，特殊なフライアッシュ，十分に焼成されていないカオリン及びモンモリロナイト粘土をあげている。しかし，必ずしもボゾラン材料によるアルカリ・シリカ膨張の抑制効果はこのような単純な分類に従うものではないようである。たとえば，膨張の低減に有効とされている焼成粘土では，その効果に大きく影響する焼成温度及び時間等の焼成条件は粘土の種類によって異なり，その選択が非常に難しいようである。さらにボゾラン材料によるアルカリ・シリカ膨張抑制効果にはそのアルカリ及びボゾラン反応性も大きく影響することが考えられる。そして，Pepper及びMatherが有効としている人工及び火山ガラスはアルカリ反応性鉱物でもある。ボゾラン材料として微粉末であるといえども，前章で示したように微細粒径のオパール骨材含有モルタルの膨張量が大きくなる場合もあること及びDiamondらが論じているモルタル膨張に及ぼす粒径の影響(7)を考慮すると，人工ガラス及び火山ガラス等の反応性鉱物をボゾラン材料として使用する際には十分な配慮が必要であると思われる。

したがって，アルカリ・シリカ反応を抑制するのに有効なボゾランを選択するためには，ボゾランによるアルカリ・シリカの抑制機構を明らかにすることが重要である。しかしボゾランの添加によってアルカリ・シリカ反応による膨張が抑制される機構については2，3報告されているが，アルカリ・シリカ反応機構とも密接な関係があり，不明な点が数多く残されている。

また，たとえば最近英国のセメント・コンクリート協会より発刊されたアルカリ・シリカ反応の危険を最小限度に止めるための指針(9)においては，高炉スラグやフライアッシュ中のアルカリは，ガラス構造中に含まれるものであり，アルカリ・シリカ反応を促進するものではないとしている。一方フライアッシュ中のアルカリ量は粉末度とともにアルカリ・シリカ反応に大きく関与し，そのアルカリ量はフライアッシュの種類によって異なる(10，11)とともに，フライアッシュ中のCaO量もアルカリ・シリカ膨張抑制効果に大きく影響することが報告されている(12)。さらに，フライアッシュには細孔溶液中のアルカリを除去したり，それ自体より細孔溶液中にアルカリを解離することのない不活性なものもあるとされている(10)。

このように，アルカリ・シリカ反応の発生を抑制する方法の一つとして推奨されているボゾランの使用に関しても，従来アルカリ・シリカ膨張の抑制に有効なボゾラン材料と考えられているフライアッシュ及び高炉スラグ粉末さえも，前述のようにその種類及び配合によってアルカリ・シリカ膨張抑制効果に大きな差異の生ずることが認められている。

そして、ポゾラン材料のアルカリ・シリカ膨張の抑制効果を確かめるために反応性骨材としてパイレックスガラスを用いる試験方法がASTMに規定されている（ASTM C-441）。しかし、実際のコンクリートにおいては、種々の反応性骨材が使用され、アルカリ・シリカ反応による膨張挙動が大きく異なることから、各種ポゾラン材料のアルカリ・シリカ膨張抑制効果を判定する試験においては、反応性骨材の種類との関係について検討しておくことが大切である。

以上のことから、本章では2種類の天然反応性骨材（オパール岩石）を使用し、数種類のポゾラン材料を混入率をかえて添加したモルタルの膨張量を測定することによって、各種ポゾラン材料のアルカリ・シリカ膨張抑制効果を明らかにする。そして、ASTM C-441に従って得られた各々のアルカリ・シリカ膨張抑制効果の判定結果と比較検討することにより、ポゾランのアルカリ・シリカ膨張抑制効果の判定に及ぼす反応性骨材の影響について明らかにする(13,14)。また、2,3のポゾランを添加したモルタル膨張に関しては、2章で示した実験手段である微小硬度測定及びEDXA分析を用い、ポゾラン添加モルタル中に含まれる反応性骨材（赤瀬産オパール）の材令にともなう微小硬度及び化学組成の変化と関連づけることによって、ポゾラン材料の添加によるアルカリ・シリカ反応の防止機構について2、3の考察を加えた(15)。さらに、ポゾラン材料によるアルカリ・シリカ膨張抑制効果に関してコンクリート中におけるポゾラン材料の物理化学反応が直接的に影響を及ぼすというよりも、ポゾラン材料を添加することによるポロシティーの変化等の物理的效果によって膨張圧の発生状況が異なることや(16)、水の移動速度及び Na^+ 、 K^+ の拡散速度が低下すること(17)によりアルカリ・シリカ膨張が抑制されると考えられていることから、ポゾラン材料の添加によるペーストの細孔構造の変化とモルタルの膨張特性についても実験的検討を加えた。

2. 在来の研究

反応性骨材を含有するコンクリートやモルタルのアルカリ・シリカ膨張がポゾランの混入によって抑制される機構については次のような考え方がある。Mather(18)はアルカリ・シリカ反応の進行には結晶性の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在が重要であるという考えから、ポゾラン材料を添加するとポゾラン反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されるために膨張が抑制されると述べている。また、Powers及びSteiner(8)によれば大きな比表面積を示すポゾラン材料

ではそのポズラン粒子表面にアルカリイオンが吸着（または反応）する結果、細孔溶液中のアルカリ濃度が減少しカルシウム含有量の高い反応生成物が形成され膨張が小さくなるとしている。これは、アルカリ・シリカ反応機構として彼らが提案している競合仮説(8,19)に基づいているものである。さらに、Diamond(16)は、焼成した粘土等はその表面が焼成時の脱水作用により酸性を示すようになり、水酸基イオンとの表面反応が生じる。よって細孔溶液中の水酸基イオン濃度が減少し、アルカリ・シリカ反応自体が発生しにくくなると論じている。一方、Hobbs(20)は、ポズラン材料によるアルカリ・シリカ膨張抑制効果については、セメントの一部分をポズラン材料で置換することによって混入されたポズラン材料の物理・化学的特性というよりその添加量に相当するセメント量が減少することによってアルカリ・シリカ反応に関与するアルカリ量を低下させる稀釈材としてポズラン材料が果たす役割が大きいとししている（ここでは、アルカリ・シリカ反応に関与するアルカリはセメントのみから供給されると考えているようである）。しかし、多くの研究者によるポズランのアルカリ・シリカ膨張抑制効果に関する実験結果が、モルタル中のセメントからのアルカリ量が同じでもポズラン材料を添加した方がアルカリ・シリカ膨張が小さいこと(21)及びポズラン材料中のアルカリ量の影響が大きいともいわれていること(11)から、アルカリ・シリカ膨張抑制についてHobbsが述べているような稀釈効果以外の役割をポズラン材料が果たしていることが推測される。また、前述のようにポズラン材料によるアルカリ・シリカ膨張抑制効果は、ポズラン材料を添加することによって生じるモルタルやコンクリートのポロシチー等の物理的变化が大きく貢献しているという説もある(17)。しかし、現在においては全てのポズラン材料によるアルカリ・シリカ膨張の抑制効果に対して、全体として統一した説明を与えることは困難であるとされている(2)。

3. 実験概要

3-1. 使用材料

本実験において使用したセメントは普通ポルトランドセメントであり、等価 Na_2O 百分率は0.79% (Na_2O ; 0.38, K_2O ; 0.62) である。使用した反応性骨材は、石川県奥瀬産（オパールⅡ）及び米国産Beltaneオパール（オパールⅢ）の2種類であり、非反応性骨材として豊浦標準砂を用いた。実際にモルタルを作成するために使用する反応性骨材試料は、それぞれのオパール岩石を粒子径範囲が1.2-0.6mmとなるように破碎したものであ

る。図4-1及び表4-1に各オパール骨材のX線回折図（分析条件はオパールⅢの分析結果を参考としたため他章のものと違う）、比重、吸水率、化学組成、ASTM C-289（化学法）によるアルカリ反応性（Rc；アルカリ減少量及びSc；シリカ溶出量）を示す。図4-1から明らかなように、各オパール骨材において無定形シリカ以外に含まれる結晶性鉱物には若干の差異がみられる。すなわち、オパールⅡでは含有される結晶性鉱物は石英及び α -クリストバライトのみであるが、オパールⅢには石英及び α -クリストバライトだけでなく、さらにトリデイマイト及び粘土鉱物のカオリンが含まれているようである。そして、使用した混和材は、3種類のフライアッシュA(Fa)、B(Fb)及びC(Fc)（Fa；米国オクラホマ州産、Fb；国産及びFc；米国ミネソタ州産）、4種類のシリカヒュームA(SFa)、B(SFb)、C(SFc)及びD(SFd)（SFa；NT社製、SFb；O社製、SFc；N社製及びSFd；カナダ産）、2種類の高炉スラグ粉末A及びB（Sa；K社製及びSb；S社製）、珪藻土（D；石川県能登地方に産出する珪藻土を粉砕したもの）及びその珪藻土を2種類の温度で2時間焼成したもの（CD500；焼成温度500℃及びCD1000；焼成温度1000℃）、カオリン粘土（K；岐阜県蛙目産）及びカオリンを同様に2種の温度で2時間焼成したもの（CK700；焼成温度；700℃及びCK1000；焼成温度1000℃）の15種類である、各種混和材の化学組成及び比表面積（窒素吸着によるBET法）を表4-2に示す。また、参考のため各種混和材の全アルカリ量（JIS R5202及びセメント協会標準法）、Availableアルカリ量（ASTM C-311）及び水溶性アルカリ量（ASTM C-114）を等価Na₂O百分率換算で表4-3に示す。さらに、本実験で用いた混和材の代表的な試料の走査型電子顕微鏡像を写真4-1～写真4-7に示す。これらの写真から明らかなように、混和材の種類によって粒子形状及び大きさが相当変化することが推測される。

3-2. 実験方法

(1) モルタルの膨張量試験

膨張試験用モルタルの配合は、セメント：骨材：水＝1：0.75：0.4（重量比；ただし、所定のコンシステンシーを得るために、各シリカヒュームの添加率15及び20％の場合、高性能減水剤（ナフタリン系）を用いた。また、珪藻土及びカオリン粘土をボゾラン材料として用いた場合、必要に応じて水セメント比を変化させた。すなわち、珪藻土添加率15及び30％はそれぞれ0.50及び0.65、焼成珪藻土（500℃）添加率15及び30％はそれぞれ0.45及び

0.65, 焼成珪藻土 (1000°C) 添加率15及び30%はそれぞれ0.45及び0.60, カオリン添加率15及び30%はいずれも0.45, 及び焼成カオリン添加率15及び30%はそれぞれ0.45及び0.50とした)。反応性骨材量として全骨材の10% (重量百分率) をオパールⅡまたはオパールⅢで置換した。混和材の使用は, 各モルタルにおいてセメントからのアルカリ量が一定となるように外割で添加した。その添加量は, セメントに対する重量百分率で5, 15及び30% (ただし, 各シリカヒュームについては添加率10%のモルタルも作成した。また, 添加率30%の代りに添加率20%とした) とした。

さらに, 一部の混和材を添加したオパールⅡモルタルにおいては, モルタル中の細孔溶液のアルカリ濃度を変えた場合のアルカリ・シリカ膨張抑制効果を検討するために, セメント重量に対して1%のNaOH (試薬) を添加した。各種類ごとに2本ずつ作成したモルタル供試体の寸法は, 25.3×25.3×285mmであり, 38°Cの蒸気槽中で養生しながら長さ変化を測定した。なお, 膨張量の測定間隔は初期材令 (2ヶ月材令まで) においては2日に1回とし, それ以後はASTM C-227に規定されている間隔で測定した。さらに, 本実験で用いた混和材について反応性骨材としてパイレックスガラスを用いるASTM C-441に従ったアルカリ・シリカ膨張抑制効果判定試験を実施した。

(2) 微小硬度測定及びEDXA分析

本実験で用いた混和材において, フライアッシュB, 高炉スラグ粉末B, カオリン及びカオリンを700°Cで焼成したもの4種類の混和材を30%添加したモルタル中の反応性骨材 (オパールⅡ) に対して微小硬度測定及びEDXA分析を実施した。実際には次のように行った前述の膨張試験用モルタルにおいて標準砂を除いた部分 (粒度1.2-0.6mmのオパール粒子及び混和材を含むセメントペーストより成る) に相当するモルタル板 (10×10×0.5cm) を38°Cの蒸気槽中に所定期間貯蔵した後2章で示したように30mm平方の大きさに分割したものを厚さ方向に数mmの深さまで研磨した。このようにして得られた試験片の表面に現われたオパール粒子の最大径を横断して約20µm間隔に寺沢式微小硬度計 (ビッカース圧子) によって微小硬度を測定した。微小硬度試験終了後, 真空乾燥した試験片の表面に炭素及び金で蒸着した。オパール粒子中のビッカース圧子の痕跡部分及びその周辺をEDXAによりNa, K, Si及びCaの点分析 (分析条件; 加速電圧・15Kv, 試料電流・0.5~1.0nA, カウント時間100秒) を行い, 人工的に合成した各ゲルに対して得られた検量線によって (Na₂O+K₂O) /SiO₂ (モル比) 及びCaO/SiO₂ (モル比) を定量的に求めた。

(3) 混和材を添加したセメントペーストの細孔径分布測定

本実験では、フライアッシュB、高炉スラグ粉末B及びカオリンを700℃で焼成したものを添加したセメントペーストに対して水銀圧入法によって細孔径分布を求めた。ペーストの配合は、膨張試験用モルタルの配合を基本とし水・セメント比=0.4、混和材・セメント比=0.3（いずれも重量比）である。作成した各供試体（40×40×160mm）は38℃の蒸気槽中に所定期間養生した後、5×5×5mm程度の試料片を切り出し105℃で炉乾燥（24時間）し水銀圧入ポロシメータ（米国Aminco社製；0～60000psi）による細孔径分布測定に供した。

水銀圧入法による固形試料の細孔径分布は、一般にWashbarnによって提案されている次のような関係式(22)から求められる。

$$d = \frac{-4\delta \cos \theta}{p} \quad \dots\dots\dots (6-1)$$

ここで δ ：水銀の表面張力 dyn/cm

θ ：接触角 °

P：水銀圧入圧 psi

d：細孔径 in

式（6-1）から明らかなように、水銀圧入法により細孔径分布を求める場合試料と水銀の接触角及び水銀の表面張力の選択が大きく影響する。さらに、接触角は試料に対する前処理としての乾燥条件によって大きく変化する。そこで、Diamondが各乾燥条件でペーストと水銀の接触角を測定した結果(23)を考慮して本実験と同一の乾燥条件の場合に得ている $\theta=117^\circ$ を本実験では接触角として採用した。また、水銀の表面張力は一般に用いられている $\gamma=473\text{dyn/cm}$ を採用した。よって、式（6-1）に $\gamma \cdot \theta=117^\circ$, $\gamma=473\text{dyn/cm}$ を代入して整理すると次式が得られる。

$$D = \frac{124}{p} \quad \dots\dots\dots (6-2)$$

ここでD；細孔径（ μm ）

P；水銀圧入圧（psi）

4. 実験結果及び考察

4-1. 反応性の異なる反応性骨材を用いたモルタルにおけるポゾランによるアルカリ・シリカ膨張抑制効果

本実験で用いた各種混和材（Fa, Fc及びCK1000を除く）に対するアルカリ・シリカ膨張抑制効果の判定試験（ASTM C-441）の結果を図4-2～図4-4に示す。これらの図より、スラグA(Sa)以外の混和材を混入したモルタル（混入率はASTM C-441に従ってセメントの容積百分率で25%である。なお、各混和材の混入量を重量百分率で表わすと20%程度である。）の膨張量は、材令6ヶ月において混和材を混入していないモルタルの膨張量の25%以下であり、その膨張減少率はASTMに定める規準値（75%）以上である。したがって、ASTM規格（C-618）では本試験において使用したスラグA(Sa)以外の混和材はアルカリ・シリカ膨張抑制に有効であると判定される。

図4-5～図4-14は、オパールⅡを用いた各種モルタル（NaOH無添加）の膨張量曲線を示す。これらの図から明らかなように、使用した混和材の種類及び添加量によってモルタル（オパールⅡ）の膨張量は異なることがわかる。しかし、本実験における混和材の添加方法を考慮すると、ポゾラン（混和材）のアルカリ・シリカ膨張抑制効果は、Hobbsが指摘しているような稀釈効果以上にポゾランの物理化学的作用による効果がより大きいことがわかる。したがって、その物理化学的性質が異なるために混和材の種類によってアルカリ・シリカ膨張抑制効果に差異が生じたものと思われる。

本実験で用いた2種類の高炉スラグ粉末を添加したモルタル（オパールⅡ）の膨張量は、混和材を添加していないモルタル（オパールⅡ）の膨張量より小さいが、スラグA(Sa)及びスラグB(Sb)の間で膨張量にかなり大きな差がみられる（図4-5, 4-9, 4-13）。すなわに、スラグB(Sb)はスラグA(Sa)よりかなり小さい膨張量を示す。また、高炉スラグ粉末の添加量が30%以下では、モルタル（オパールⅡ）の膨張量は6ヶ月で0.1%を超過し、有害なアルカリ・シリカ膨張を完全に抑制する効果は無いと思われる。また、添加量の増加とともに1ヶ月までの初期材令における膨張量は、添加量の増加とともに減少する。しかし、材令6ヶ月においてはいずれの添加量においてもモルタル（オパールⅡ）は同程度の膨張量を示す。スラグA(Sa)では添加量の増加とともにいかえって膨張量が大きくなる。このように、アルカリ・シリカ膨張の抑制効果は使用する高炉スラグ粉末によってかなり異なり、スラグの化学組成及び結晶構造によって大きく影響されるアルカリ反応性または潜在水硬性の相違が関係するものと推測される。

フライアッシュを30%添加したモルタル（オパールⅡ）の膨張量は、使用するフライアッシュの種類によって大きく相違する（図4-13）。フライアッシュ・B（Fb）のアルカリ・シリカ膨張抑制効果は大きいですが、フライアッシュ・C（Fc）の添加はかえって膨張を助長する。このようなフライアッシュの種類によるアルカリ・シリカ膨張抑制効果の差異は各フライアッシュの中のアルカリ量及びその細孔溶液中への解離の程度によるものと思われる。フライアッシュB（Fb）を用いた場合、添加量5～30%の範囲では添加量の増大とともにアルカリ・シリカ膨張抑制効果は大きくなるが、添加量が少ない範囲（添加率；5及び15%）では長期材令における膨張減少割合は大差ない。しかし、フライアッシュB（Fb）を30%添加したモルタル（オパールⅡ）の膨張減少率は大きく、その膨張量は高炉スラグ粉末を添加したモルタル（オパールⅡ）よりもかなり小さい。前述のように英国においては、アルカリ・シリカ膨張の防止策の1つとして、50%以上の高炉スラグ粉末及び25%以上のフライアッシュの使用を推奨している(9)。しかし、本実験結果によって示されるように高炉スラグ粉末及びフライアッシュともに、それらのアルカリ・シリカ膨張抑制効果はそれらの品質によって大きく変動するので、適切な選択が必要である。前述のASTM試験結果でも示されたように最近アルカリ・シリカ膨張抑制効果を有すると期待されている(2)シリカヒュームを添加したモルタル（オパールⅡ）の膨張性は極めて特徴的な挙動を示す。すなわち、いずれのシリカヒュームを添加したモルタル（オパールⅡ）も添加率5%では、材令1ヶ月まではほとんど膨張を示さない。しかし、その後急速に膨張が生じ、たとえば6ヶ月におけるシリカヒューム・A（SFa）及びシリカヒューム・B（SFb）添加モルタル（オパールⅡ）は混和材を混入していないモルタル（オパールⅡ）の膨張量に近い値となる。添加率10%においては、シリカヒューム・B（SFb）、C（SFc）及びD（SFd）添加モルタルは材令6ヶ月まで全く膨張を示さないが、シリカヒュームA（SFa）添加モルタル（オパールⅡ）は材令2ヶ月以後膨張し始め材令6ヶ月においては混和材を添加していないモルタル（オパールⅡ）の膨張量の程度になる。さらに、添加率が大きい場合材令6ヶ月までの範囲ではいずれのシリカヒュームを添加したモルタル（オパールⅡ）も膨張がみられない。

また、比表面積の比較的大きい粘土系混和材を添加したモルタル（オパールⅡ）の膨張量は、5%程度の添加量でも材令6ヶ月においては無添加モルタルの（オパールⅡ）膨張量に比べて比較的小さく、とくに比表面積の大きいカオリン粘土の方が膨張量が小さい（図4-7）。さらに添加率15%以上ではほとんど膨張がみられず、焼成の有無及び種類による明確な差異は認められない（図4-11及び4-14）。しかし、混和材の添加量が5

%程度と小さい場合、比表面積の小さい非粘土系混和材のスラグ・B (Sb) を添加したモルタル (オパールⅡ) の膨張量と大きな差異がみられず、比表面積の大きい粘土系混和材も比較的多量に添加しなければアルカリ・シリカ膨張は完全に抑制できない。さらに、全ての混和材の効果は比表面積だけで評価できない。

セメント量の1%に相当するNaOHを添加した場合の2, 3の混和材 (フライアッシュ・B, スラグ・B, カオリン, 焼成カオリン, 珪藻土) を添加したモルタル (オパールⅡ) の膨張量曲線を図4-15~4-18に示す。これらの図から、モルタル中のアルカリ濃度が高められると、5%程度の添加量ではいずれの混和材 (フライアッシュ・B; Fb, スラグ・B; Sb, カオリン; K及び焼成カオリン (焼成温度700℃); CK700) においても膨張抑制効果が認められない (図4-15)。また、フライアッシュ・B, スラグB, カオリン及び焼成カオリン (焼成温度700℃) において添加量の増加にともなう膨張量の減少も焼成カオリンを除いて小さく、添加率30%でもフライアッシュB, スラグB及びカオリンを添加したモルタル (オパールⅡ) の膨張量は大きいことがわかる。また、一般に粘土系混和材は焼成の有無によりアルカリ・シリカ膨張抑制効果に差異があるといわれている(6)。本実験においてカオリン及び珪藻土を混和材として使用する場合、焼成することによって膨張抑制効果は大きくなる傾向が認められる。とくにNaOHを添加することによってモルタル (オパールⅡ) 中のアルカリ濃度が高められた場合に顕著である。そして、カオリンでは明らかではないが、珪藻土の場合焼成温度1000℃での焼成珪藻土 (CD1000) 添加モルタルより焼成温度500℃での焼成珪藻土 (CD500) 添加モルタルの膨張量が若干小さいことから、焼成温度の差異によっても粘土系混和材のアルカリ・シリカ膨張抑制効果は異なることがわかる。

図4-19~図4-22は各種シリカヒューム添加モルタル (オパールⅢ) の膨張量曲線を示す。これらの図から、混和材を添加していないオパールⅢを用いたモルタルの膨張量の経時変化は、オパールⅡを用いたモルタルの場合と異なる。すなわちオパールⅢを使用したモルタルでは材令1ヶ月程度で膨張量の伸びが認められなくなり、6ヶ月材令におけるオパールⅢモルタルの膨張量はオパールⅡモルタルの約 $\frac{1}{2}$ 程度である。このようなオパールⅡアルカリ・シリカⅡとⅢの間にみられた膨張挙動の相違は表4-1に示すようにオパールⅡ及びⅢのアルカリ反応性の違いによるものと思われる。

シリカヒュームの添加率が5%の場合、いずれのシリカヒュームを添加したモルタル (オパールⅢ) も初期材令より急激に膨張し、材令6ヶ月においてシリカヒュームA(SFa),

C(SFc) 及び D(SFd) を添加したモルタル (オパールⅢ) は無添加モルタル (オパールⅢ) の約 3 倍の膨張量を示し、シリカヒューム B(SFb) 添加モルタルでは約 2 倍の膨張量を示す (図 4-19)。また、シリカヒュームの添加率が 10% の場合、SFb を添加したモルタル (オパールⅢ) は材令 6 ケ月まで膨張がみられないのに対して、シリカヒューム A (SFa)、C (SFc) 及び D (SFd) を添加したモルタル (オパールⅢ) はそれぞれ材令 1 ケ月、材令 5 ケ月及び材令 2 ケ月より膨張が始まっている。とくに、材令 6 ケ月ではシリカヒューム A (SFa) モルタルの膨張量は無添加モルタルの (オパールⅢ) の膨張量の約 3 倍であり、添加率の増加にともなう膨張の減少は認められない (図 4-20)。そして、添加率 15% ではシリカヒューム B(SFb)、C(SFc) 及び D(SFd) モルタル (オパールⅢ) は材令 6 ケ月まで膨張がみられないが、シリカヒューム A (SFa) モルタルは材令 5 ケ月より膨張が始まっている (図 4-21)。さらに、添加率の多い 20% では、材令 6 ケ月まではいずれのシリカヒューム添加モルタルも膨張を示さない。このようなシリカヒュームの種類及び添加率によるアルカリ・シリカ膨張抑制効果における差異は必ずしもシリカヒュームの化学組成 (とくにアルカリ量) 及び比表面積の相違だけでは単純に説明できない。また、シリカヒューム添加モルタルの特異な膨張挙動 (とくに膨張がみられない一定期間後急激に膨張が増大する) 等を明らかにするためには今後長期間にわたる実験研究が必要と思われる。

また、図 4-23 明らかなように、フライアッシュ B(Fb) 以外のフライアッシュ A (Fa)、C(Fc) 及びスラグ B(Sb) を添加したモルタル (オパールⅢ) は、初期の材令から混和材を添加していないモルタル (オパールⅢ) の膨張量より大きな膨張量を示す。さらに、フライアッシュ B(Fb) においても、長期材令における膨張量は無添加モルタル (オパールⅢ) の膨張量に近い値となる。そして、これらの混和材を添加したオパールⅢモルタルの膨張量は、相当するオパールⅡモルタルの膨張量より大きいようである。

4-2. 硬度分布測定によるモルタル中の反応性骨材の反応過程に及ぼすボゾラン添加の影響

図 4-24~図 4-31 は、それぞれフライアッシュ B (Fb)、スラグ B (Sb)、カオリン (K) 及び焼成カオリン (焼成温度 700℃)(CK700) の 4 種類の混和材を 30% 添加した NaOH 添加率 0 及び 1 % のモルタル中の粒径範囲 1.2-0.6mm のオパールⅡ骨材内部における微小硬度の分布状況の材令にともなう変化を示す。さらに、図 4-32 及び図 4-33 は混和材を添加していない NaOH 添加率 0 及び 1 % のモルタル中の粒径範囲 1.2-0.6mm の

オパールⅡ骨材における硬度分布を示す（2章の図2-11及び図2-14引用）。これらの図から明らかなように、各混和材を添加したモルタル中のオパール粒子内部は材令にともなう硬度分布の変化は、混和材を添加していないモルタル（無添加モルタル）中のオパール粒子内部の硬度分布の変化と異なっていることがわかる。さらに、添加された混和材の種類及びNaOH添加の有無によるモルタル中のアルカリ量の相違によってもオパール粒子内部における硬度分布の材令の経過にともなう変化状況には比較的大きな差異が認められるようである。

(1) フライアッシュB(Fb) 及びカオリン(K) の場合

NaOH添加率0%の場合、フライアッシュB(Fb) 及びカオリン(K) を添加したモルタル中の反応性骨材では、全体として材令とともに硬度は低下している。2章で示したように選択するオパール粒子によるばらつきのためフライアッシュB(Fb) を添加した各材令のモルタル中のオパール粒子内部の微小硬度は必ずしも材令の順には低下していないが、28日材令においては、いずれのオパール粒子も粒子全体が軟化している。そして、カオリン(K) 添加モルタル中のオパール粒子内部の微小硬度はFb添加モルタルより小さい値を示す。一方、無添加モルタル中のオパール粒子内部の硬度はいずれの材令においてもセメントペーストとオパール粒子との界面からの距離にともなう増加する傾向を示すが（図6-32）、Fb及びKを添加したものでは粒子内部における場所による硬度の差異は小さいようである。このことは、フライアッシュB(Fb) 及びカオリン(K) を添加したモルタル中における Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 及び Ca^{2+} の侵入及びそれにともなうシリカとの相互作用が無添加モルタル中よりむしろ活発であることを示唆しているものと思われる。

また、セメント重量に対して1%のNaOHを添加することによってモルタルの細孔溶液中のアルカリ濃度を高めたとき、Fb及びK添加モルタル中のオパール粒子は、NaOH無添加モルタルの場合と比べてより一層軟化していることが認められる。

(2) 焼成カオリン(CK700) 及びスラグB(Sb) の場合

NaOH添加率0%では、スラグB(Sb) 及びカオリンを700℃で焼成したもの（CK700）を添加したモルタル中のオパール粒子内部の微小硬度は、材令28日まで材令にともなう変化が小さく、各材令における無添加モルタルの場合と大差ないか逆に硬度は大きいことがわかる。とくに焼成カオリン（CK700）を添加したモルタル中のオパール粒子では、材令の経過にともなう微小硬度の低下はまったく認められず骨材全体に硬度は大きい。

そして、モルタルの細孔溶液中のアルカリ濃度が高くなると両者ともにモルタル中のオパール粒子内部の微小硬度は材令とともに低下している。

以上の結果から、ポゾラン材料を添加したモルタル中のオパール粒子内部における微小硬度分布の経時変化は、添加されたポゾランの種類及びNaOH添加率によって異なり、フライアッシュB及びカオリンを添加したモルタル中のオパール粒子は、NaOH添加率にかかわらずポゾラン材料を添加していないモルタルの場合より軟化程度が大きく、アルカリ・シリカ反応がより活発に進行しているものと考えられる。一方、高炉スラグ粉末及び焼成カオリンを添加したモルタル（NaOH無添加）中のオパール粒子内部の微小硬度の低下が小さい。とくに、焼成カオリンの場合顕著であり、アルカリ・シリカ反応の発生が抑制されていることが予想される。そして、前節4-1で示した各ポゾラン添加モルタルの膨張特性において明らかになった関係から、それぞれの混和材を添加モルタルの材令30日までの膨張量曲線を示した図4-34より明らかなように、NaOH添加率0%の各種ポゾラン添加モルタルは、材令30日まではほとんど膨張が認められず、本実験における全てのポゾラン材料は少なくとも材令30日程度の初期材令においてNaOH無添加の場合のようにモルタルの細孔溶液中のアルカリ濃度が比較的低い場合アルカリ・シリカ膨張抑制効果は大きく、ポゾラン材料の種類による差異も小さいことがわかる。さらに、各種ポゾラン添加モルタル中のオパール粒子に対する微小硬度試験結果を考慮すると、ポゾラン材料によるアルカリ・シリカ膨張抑制機構はポゾラン材料の種類によって異なることを示唆しているものと思われる。

4-3. EDXA分析によるモルタル中の反応性骨材の組成変化に及ぼすポゾラン添加の影響

(1) フライアッシュB(Fb)及びカオリン(K)の場合

図4-35及び4-36は、それぞれフライアッシュB(Fb)及びカオリン(K)を30%添加したNaOH無添加モルタル中のオパール粒子に対するEDXA分析によって得られた $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ （モル比）、 CaO/SiO_2 （モル比）の分布を示す。また、混和材を添加していないモルタル中のオパール粒子内部の $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ （モル比）、 CaO/SiO_2 （モル比）を図4-37（2章で示した図2-19引用）に示す。前述の微小硬度試験の結果よりある程度予想されるように、フライアッシュB(Fb)及びカオリン(K)を添加したモルタル中のオパール粒子内部への多量の Na^+ 、 K^+ 及び Ca^{2+} の侵入は、混和材を添加していない場合に比べてかなり早い材令において認められる。さ

らに、材令の経過にともなうアルカリ及びカルシウムの侵入は、混和材を添加しない場合よりも活発に進行している。このような多量のアルカリの侵入は、混和材中のアルカリの影響も考えられるが本実験の範囲では不明である。とくに、フライアッシュB(Fb)及びカオリン(K)を添加したモルタルではカルシウムの侵入が一層活発であることがわかる。このことは、図4-38及び図4-39に示す各オパール粒子内部 $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ (モル比)の分布図によって、より明確に認められる。また、NaOH添加率1%の場合も同様にフライアッシュB(Fb)及びカオリン(K)添加したモルタル中のオパール粒子内部には、より多量のアルカリ及びカルシウムの侵入が認められた(しかし、モルタル中のアルカリ濃度が高くなると前述のように選択するオパール粒子によるばらつきが一層大きく影響するために、必ずしも材令の経過にともなう変化には明確な関係は認められない)。しかし、カオリン(K)を添加したモルタル中のオパール内部の $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ (モル比)は材令の経過によっては比較的小さくなり(図4-41)、混和材を添加していないモルタル中のオパール粒子内部の $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ (モル比)との差もNaOH無添加の場合程大きくない。一方、フライアッシュB(Fb)を添加した場合、NaOH添加による $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ (モル比)の変化はカオリン添加の場合程大きくない(図4-40)。

(2) 焼成カオリン(焼成温度 700°C)(CK700)の場合

焼成カオリン(CK700)を添加したNaOH無添加モルタル中のオパール粒子内部へのアルカリ及びカルシウムの侵入量は、少なくとも材令28日までは極めて少ないことがわかる(図4-42)。このこと及び前述の微小硬度試験結果において、CK700を30%添加したモルタル中のオパール粒子においては、アルカリ及びカルシウムの粒子内部への侵入が認められず、さらにアルカリ及びカルシウムとシリカとの相互作用によって生ずると思われるオパール粒子の軟化もみられないことから、焼成カオリン(焼成温度 700°C)を30%添加することによってモルタルの細孔溶液中のアルカリ濃度が低下し本実験で用いたオパールII骨材ではアルカリ・シリカ反応の発生が大きく抑制されているものと推測される。

しかし、NaOHを1%添加した焼成カオリン(CK700)添加モルタル中のオパール粒子においては、図4-43から明らかなようにアルカリ及びカルシウムはある程度侵入している。その侵入アルカリ量は材令28日においても無添加モルタルに比べて少なく、オパール粒子内部は $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ (モル比)の大きいものになっていることがわかる(図4-44)。すなわち、NaOHの添加によってモルタル中のアルカリ濃度が高くなる

と、焼成カオリン(CK700)の添加によってもオパール粒子においてアルカリ・シリカ反応の発生を完全に抑制できないことを示している。このことは、微小硬度試験結果とも一致している。

(3) 高炉スラグB(Sb)の場合

高炉スラグ粉末B(Sb)を添加したモルタル中のオパール粒子に対するEDXA分析によって得られた結果によれば、NaOH添加の有無にかかわらずアルカリ及びカルシウムの侵入が認められたが、微小硬度試験におけるNaOH添加の有無及び材令にともなう軟化の程度と侵入アルカリ及びカルシウム量は、他の混和材の場合と異なりそれほど明確な関係は認められない。これは、選択するオパール粒子のばらつきのためかもしくは高炉スラグ粉末の添加によるものかは本実験の範囲では不明であり、今後の研究の進展が望まれる。

4-4. 微小硬度測定及びEDXA分析によるモルタル中の反応性骨材の変化からみたボズランによるアルカリ・シリカ膨張抑制機構

以上のように、混和材を添加したモルタル中の反応性骨材中のEDXA分析の結果、オパール粒子内部の化学組成は前述の微小硬度試験結果と同様に混和材の種類及びNaOH添加の有無によって異なり、一部の混和材を除いて定性的にはアルカリ及びカルシウムのオパール粒子内部への侵入のオパール粒子の軟化とはほぼ一致している。しかし、図4-34に示すように混和材を添加していないモルタルの28日材令における膨張量は0.3%程度にまで達するが、本試験で用いた混和材をセメント量の30%添加したNaOH無添加モルタルはいずれの場合もほとんど膨張を示さない。これらのことは、ボズラン材料(混和材)によるアルカリ・シリカ膨張抑制機構に関して、混和材の種類によっては従来の仮説及び理論から単純に膨張抑制効果を説明できるものではない。たとえば、フライアッシュB(Fb)を添加したモルタル中のオパール粒子においては、無添加モルタルの場合より活発にアルカリ・シリカ反応が進行していることがEDXA分析及び微小硬度試験結果より明らかである。しかし、図4-24及び図4-32において、微小硬度試験用試料を常温で真空乾燥した後に測定した微小硬度を示す。これらの図中の実線と破線によって示される硬度の差異は、一般にオパール粒子内部に侵入した Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 OH^- とシリカとの反応によって生ずるカルシウム・アルカリ・シリカゲルは含水比の増加とともに軟化することからオパール粒子内部への水の侵入の程度を示しているものと思われる。すなわち、

これらの図において14日材令における硬度分布を比較すると、フライアッシュを混入しないモルタル中のオパール粒子はフライアッシュを混入したものより、乾燥の有無によってより大きな硬度差を示し、前者におけるオパール粒子内部のゲルは後者よりかなり多くの水を吸収していると考えられる。その結果、両者に対応するモルタルの膨張量に大きな差異をもたらしたと思われる。そして、このようにフライアッシュを添加したモルタル中のオパール粒子内部への水の侵入が抑制されるのは、フライアッシュを添加したモルタル中のオパール粒子内部におけるCaO含有量の高いゲルの生成、またはフライアッシュの混入によるセメントペーストマトリックスの透水性の低下のいずれか、または両者に起因すると考えられる。さらに、このような混和材の添加によるオパール粒子内部の生成ゲルの組成の変化とモルタル膨張の変化における関係は、混和材としてカオリンを用いた場合にも適用できる。たとえば、カオリン添加モルタルのNaOH添加の有無による膨張量の変化は、それぞれEDXA分析によって得られたオパール粒子内部の $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (モル比)の変化によって説明できる(図4-39及び図4-41参照)。

したがって、フライアッシュB(Fb)及びカオリン(K)を添加することによってアルカリ・シリカ膨張が抑制されるのは、反応自身が抑制されるのではなく、かえって反応は活発に進行する。その反応によってオパール粒子内部においてCaO含有量の高いゲルの生成によって生ずるものと思われる(また、このことはペーストの透水性の大小の影響もあるだろうが、この点については4-5で検討する)。

一方、焼成カオリンを添加したNaOH無添加モルタルでは、EDXA分析及び微小硬度試験の結果を考慮すると明らかにアルカリ・シリカ膨張が少なくとも28日材令まで抑制されるのは、アルカリ・シリカ反応自身の発生が抑制されるためであり、前述のフライアッシュB及びカオリンの場合と異なる。これは、混和材のアルカリ反応性を評価する試験方法として提案されている方法(24)で求めた各混和材のアルカリ反応性を示す表4-4より明らかなように、焼成カオリンは比表面積が大きく(表4-2(b))、焼成されたことによる物理化学的性質が変化したために大きなアルカリ反応性を示し、モルタルの細孔溶液中のアルカリ濃度が低下したことによるものと思われる。また、焼成カオリンの添加によってセメントペーストが緻密な構造になり Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 及び OH^- の拡散速度の低下が影響していることも考えられる(4-5で検討する)。しかし、EDXA分析及び微小硬度試験結果からNaOH添加率1%では、焼成カオリンを添加したモルタル中のオパール粒子においてはアルカリ・シリカ反応の発生または進行が推測される。これは、本実験の

範囲では必ずしも明らかではないが、NaOHの添加によるペーストの物的性質が変わったというより焼成カオリンを添加しても、NaOH添加により高められた細孔溶液中のアルカリ濃度を低下させて反応の発生を抑制するにはなお不十分であったためと考える方が妥当と思われる。

一方、対応するモルタルの膨張量はほとんど認められない。このことは、EDXA分析結果による $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (モル比)が比較的大きいことを考慮すると(図4-44)、焼成カオリンを添加したNaOH添加モルタルにおけるアルカリ・シリカ膨張抑制効果は、必ずしもNaOH無添加の場合に推測された細孔溶液中のアルカリ濃度の低下による反応自身の抑制だけでなく、フライアッシュB及びカオリンの添加によって生ずる抑制機構(CaO含有量の高いゲルの生成、透水性の低下)と同様の関係と思われる。すなわち、使用混和材が同じでもアルカリ・シリカ膨張抑制機構は種々の条件によって変化する。

4-5. 細孔径分布測定によるセメントペーストのポロシチーに及ぼすポゾラン添加の影響

ポゾラン(混和材)によるアルカリ・シリカ膨張抑制機構に関しては、従来から混和材の混入によるセメントペーストの細孔構造の変化にともなう透水性の低下及び Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , OH^- の拡散速度の減少効果が大きく影響すると考えられていることは、4-2で示した通りである。さらに、前項(4・4・4)においても混和材の種類等によっては透水性及び各イオンの拡散速度の大・小がアルカリ・シリカ膨張抑制機構に及ぼす影響の大きいことが推測され、混和材を添加したセメントペーストの細孔構造を明らかにすることは重要なことと思われる。

図4-45～図4-48は、それぞれ材令3日、15日、28日及び90日における各混和材をセメント重量の30%添加したセメントペースト(4-1の膨張試験結果との比較するため、焼成カオリンを添加したペーストの水セメント比が0.50にした。他のペーストは0.4と一定)の細孔径分布を示す。これらの図から、混和材を添加することによってペーストの細孔径分布が変化する。さらに、その変化は混和材の種類によって異なることがわかる。とくに、焼成カオリン(焼成温度700℃)添加ペーストでは、混和材を添加していないセメントペーストに比べて水セメント比が大きいこともあり全細孔量が多く、比較的大きい径の細孔量も多い。さらに、焼成カオリンペーストにおける細孔径分布の材令にともなう変化は小さい。したがって、材令の経過によって細孔量の減少が認められる無添加セメントペーストとの全細孔量の差異は、長期材令では一層大きくなるようである。一方、フライアッ

シュB添加ペーストの全細孔量は、いずれの材令においても無添加ペーストの場合と大差無いが高炉スラグ粉末Bを添加したペーストの全細孔量においては、材令の経過にともなう減少が大きく90日材令の全細孔量は無添加ペーストの細孔量よりも比較的小さいことがわかる。しかし、フライアッシュB及び高炉スラグ粉末Bを添加したペーストでは、少なくとも28日材令まで無添加ペーストの場合より、比較的大きな径の細孔量が多い傾向が認められる。

これらの各種ペーストにおいて得られた細孔径分布の相違では、必ずしも前述したようなポズランによるアルカリ・シリカ膨張抑制効果に影響するとされているポズランの添加によるペーストの物理変化に関して明確に説明できない。たとえば、相当するモルタルにおいてアルカリ・シリカ膨張抑制効果が大きいことがわかった焼成カオリンを添加することによってペーストの全細孔量が大きくなったことは、前述のモルタル中のオパール粒子内部のEDXA分析及び微小硬度試験結果から推測された焼成カオリン添加モルタル中のオパール粒子内部においてアルカリ・シリカ反応の発生自身の抑制がペーストの緻密化によるアルカリ及びカルシウムイオンの拡散速度の低下に起因するのではないことを示している。さらに、フライアッシュB添加ペーストにおいても、少なくとも28日材令までの細孔径分布において無添加ペーストに比べて比較的大きな径の細孔が多く存在することから、ペーストの透水性の減少によってフライアッシュB添加モルタルのアルカリ・シリカ膨張抑制機構について十分説明できるものではないと思われる。そして90日材令でのペーストの全細孔量が最も小さくなる高炉スラグ粉末を30%添加したモルタルのアルカリ・シリカ膨張は、無添加モルタルより小さいがフライアッシュ添加したモルタルの膨張量よりかなり大きい。このことは、本実験の範囲ではペーストの細孔径分布の相違がアルカリ・シリカ膨張抑制効果に及ぼす影響は混和材の物理化学的作用に比較して小さいことを示唆しているものと思われる。

5. ま と め

本章では、ポズランによるアルカリ・シリカ反応の防止機構を明らかにするため2、3の実験的検討を加えたものである。まず、2種類のオパール質骨材を使用し、数種類のポズラン材料を添加したモルタルの膨張特性を明らかにした。さらに、2、3のポズラン材料を添加したモルタル中の反応性骨材において微小硬度試験及びEDXA分析によって得

られた反応性骨材内部の材令にともなう微小硬度及び化学組成の変化とモルタルの膨張特性との関係を明らかにするとともに、ポゾラン材料を添加したセメントペーストの細孔構造についても検討し、ポゾラン材料によるアルカリ・シリカ膨張抑制機構について2, 3の考察を加えたものである。以下に得られた結果を要約して本章の結論とする。

(1) ポゾラン材料のアルカリ・シリカ膨張の抑制効果を判定する試験の1方法であるASTM試験（ASTM C-441）において、アルカリ・シリカ膨張抑制に有効と判定されたポゾランでもポゾラン及び反応性骨材の種類、アルカリ量、ポゾランの添加量によってアルカリ・シリカ膨張抑制効果はかなり異なる。これは、ポゾランのアルカリ・シリカ膨張抑制効果はセメントに対する稀釈効果よりポゾランの種々の性質による効果がより大きいと考えられる。たとえば、シリカヒュームの少量添加は初期材令においてはアルカリ・シリカ膨張を抑制するが、ある時期以後急激に膨張は増大し無添加モルタルの膨張量以上になることがある。さらに、アルカリ・シリカ膨張を助長させるフライアッシュもあることがわかった。

(2) 本実験の範囲では比表面積の大きい粘土系ポゾラン材料（カオリン及び珪藻土）のアルカリ・シリカ膨張抑制効果は比較的大きい。そして、粘土系ポゾランを焼成した場合、そのアルカリ・シリカ膨張抑制効果はさらに大きくなる。しかし、本実験の範囲では焼成条件（焼成温度）にともなう膨張抑制効果の差異については明確に認められなかった。

(3) 2, 3の混和材を添加したモルタル中のオパール粒子におけるEDXA分析及び微小硬度試験によって得られた化学組成及び硬度分布の材令にともなう変化は混和材の種類及びアルカリ量によって異なり、フライアッシュ及びカオリン添加モルタル中のオパール粒子においては無添加モルタルの場合と比べてアルカリ・シリカ反応はより活発に進行しCaO有量の高いゲルが生成している。一方、比表面積及びアルカリ反応性の大きい焼成カオリンを添加したNaOH無添加のようにアルカリ量が比較的少ないモルタル中のオパール粒子においてはアルカリ及びカルシウムの侵入及びそれにともなうシリカとの相互作用による硬度の低下は、少なくとも28日材令まで認められずアルカリ・シリカ反応の発生が抑制されているものと考えられる。その結果、それぞれのポゾランを30%添加したモルタルは少なくとも28日材令まで同様にほとんど膨張を示さないが、その膨張抑制機構には大きな差異のあることが推測された。さらに、各ポゾランを添加したセメントペーストの細孔径分布から、それぞれのポゾランのアルカリ・シリカ膨張抑制効果に影響を及ぼすと考えられているポゾラン添加によるペーストの細孔構造の変化等の物理的效果は本実験の範囲

では比較的小さいものと思われる。

(4) 上述のことから、本実験で用いたフライアッシュ及びカオリンを添加することによって認められるアルカリ・シリカ膨張抑制効果は、焼成カオリンの添加による細孔溶液中のアルカリ濃度の減少によってアルカリ・シリカ反応の発生が抑制されるというより、反応によってCaO含有量の高いゲルが生成されたことによるものと思われる。しかし、このような結果は、比較的短期における実験結果であること及び(1)で述べたように複雑なポゾランのアルカリ・シリカ膨張抑制効果に影響を及ぼす要因が多く、しかもNaOH添加の有無にかかわらず少なくとも28日材令まで焼成カオリンを30%添加したモルタルにおいては同様に膨張量が小さいにもかかわらずモルタル中のオパール粒子内部の化学組成及び硬度分布には比較的大きな相違が認められる。しかし、この点について本実験の範囲では十分に説明することは難しい。さらに、シリカヒューム添加モルタルにおける特異な膨張特性など明らかにされるべき点が多いことから、さらに詳細かつ長期間にわたる実験研究が必要であろう。

〔参考文献〕

- 1) 近藤泰夫, 北川欣一, アルカリ骨材反応に関する研究, セメント技術年報, Vol 5, pp379~398, 1951.
- 2) 川村満紀, 榑場重正, アルカリ・シリカ反応とその防止対策, 土木学会論文集, No.348, pp13~26, 1984.
- 3) 福島正人, 二村誠二, コンクリート用碎石のアルカリ骨材反応性, セメントコンクリート, No.438, pp8~15, 1983.
- 4) 川村満紀, 竹本邦夫, 榑場重正, 我国におけるアルカリ骨材反応の2, 3の実例, セメント技術年報, 37, pp136~239, 1983.
- 5) Palmer, D., Alkali-Aggregate Reaction in Great Britain-the Present Position, Concrete, Vol.15, No.3. pp24~27, 1981.
- 6) Pepper, L. and Mater,B., Effectiveness of Mineral Admixtures in Prevnting Excessive Expansion of Concrete due to Alkali-Aggregate Reaction, Proc. ASTM, Vol. 59, pp1178~1203, 1959.

- 7) Diamond, S. and Thaulow, N.A., A Study of Expansion due to Alkali-Silica Reaction as Conditioned by the Grain Size of the Reactive Aggregate, Cem. Concr Res., Vol.4, No.4, pp591~607, 1974.
- 8) Powers, T.C. and Steninour, H.H., An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali Aggregate Reaction, II. A Hypothesis Concerning Safe and Unsafe Reactions with Reactive Silica in Concrete. Journal of ACI, Vol.26, No.8, pp785~844, 1955.
- 9) Cement and Concrete Association, Minimising the Risk of Alkali-Silica Reaction-Guidnce Notes, p8, Sept., 1983.
- 10) Diamond, S., Effects of Two Danish Flyash on Alkali Contents of Pore Solutions of Cement-Flyash Pastes, Cem. and Concr. Res., Vol.11, No.3, pp383~394, 1981.
- 11) Diamond, S. and Lopez-Flores, F., Comparative Studies of the Effects of Lignitic and Bituminous Flyashes in Hdrated Cement Systems. Proc. Symp. VI Material Research Society Annual Meeting, 1981.
- 12) Dunstan, E.R., The Effect of Fly Ash on Concrete Alkali-Aggregate Reaction, Cement, Concrete and Aggregate, Vol.3, No.2, pp101~104, 1981.
- 13) 川村満紀, 竹本邦夫, 栂場重正, 2, 3の反応性骨材を使用したモルタルにおけるポゾランによるアルカリ・シリカ膨張抑制効果, セメント技術年報, 38, pp98~101, 昭和59年.
- 14) 川村満紀, 竹本邦夫, 栂場重正, ポゾランによりアルカリ・シリカ膨張抑制効果に影響する要因, 土木学会第39回年次学術講演会講演概要集, 第5部, pp19~20, 昭和59年.
- 15) 川村満紀, 竹本邦夫, 栂場重正, ポゾランによりアルカリ・シリカ反応の防止機構, 第5回コンクリート工学講演会論文集, pp37~40, 1983
- 16) Diamond, S., Mechanisms of Alkali Silica Reaction and Expansion - A Review and Reassessment, Unpublished Paper.
- 17) Bakker, R.F., About the Cause of Resistance of Blastfurnace Cement Concrete to the Alkali-Silica Reaction, Proc. 5th. Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S252/29, 1981.

- 18) Mather, B., Discussion of paper by A.D. Conrow, Proc. ASTM, Vol.52, pp1226, 1952.
- 19) Powers, T.C. and Steinour, H.H., An Interpretation of Some Published Researches on Alkali Aggregate Reaction, I The Chemical Reactions and Mechanism of Expansion., Journal of ACI, Vol.26, No.6, pp497~516, 1955.
- 20) Hobbs, D.W., Influence of Pulverized Fuel Ash and Granulated Blast-furnace Slag upon Expansion Caused by the Alkali-Silica Reaction, Magazine of Concrete Research, Vol.34, No.119, pp83~94, 1982
- 21) 例えば, Oberholster, R.E. and Westra, W.B., The Effectiveness of Mineral Admixtures in Reducing Expansion due to Alkali-Aggregate Reaction with Malmesbury Group Aggregate, Proc. 5th. Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S252/31, 1981.
- 22) Wasburn, R.S., Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Size in a Porous Material, Proc. Nat. Acad. Sci. Vol. 7, pp115~116, 1921.
- 23) Winslow, D.N. and Diamond, S., A Mercury Porosimetry Study of the Evaluation of Porosity in Portland Cement, Journal of Materials, Vol.5, No.3, Sept. 1970.
- 24) U.S. Bureau of Reclamation, Calcined Reactive Siliceous Material for Use in Concrete, Specification No.1904.
- 25) Gutteridge, W.A. and Hobbs, D.W., Some Chemical and Physical Properties of Beltane Opal Rock and its Gelatinous Alkali-Silica Reaction Product, Cement and Concrete Research, Vol.10, No.2, March, pp183~193, 1980.

表4-1 オパールⅡ及びⅢの諸性質

	オパールⅡ	オパールⅢ
Ig loss	1.9	5.9 *
SiO ₂	94.4	91.4 *
Al ₂ O ₃	1.9	2.1 *
Fe ₂ O ₃	0.5	0.1 *
CaO	0.0	0.0 *
MgO	1.2	0.1 *
Na ₂ O	0.4	0.1 *
K ₂ O	0.7	0.2 *
SO ₃	0.0	0.0 *
比 重	2.29	2.10
吸水率(%)	1.79	4.93
Rc (mM/l)	158	225 *
Sc (mM/l)	558	1200 *

* 文献 25)

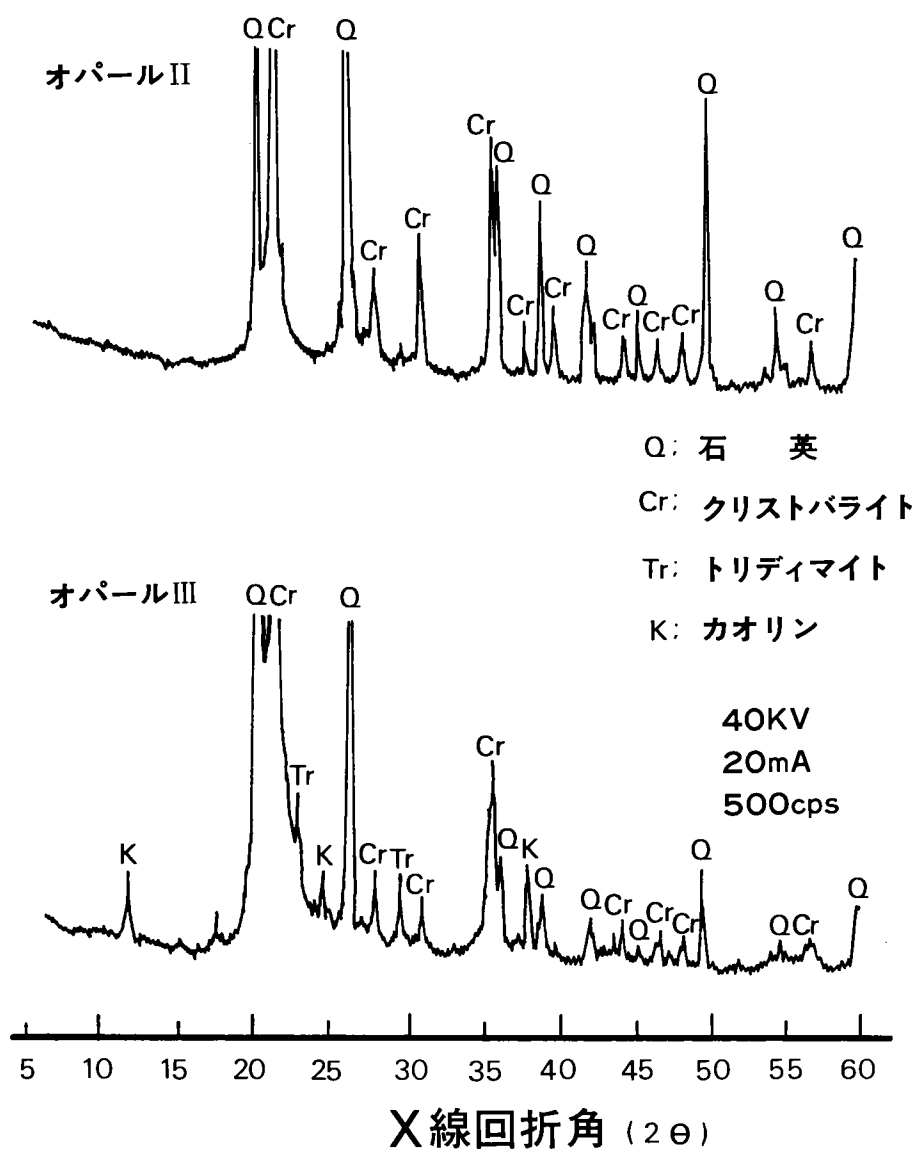


図4-1 オパールII及びIIIのX線回折図

表4-2(a) 各種ポゾラン材料の化学組成

(%)

	フライアッシュA	フライアッシュB	フライアッシュC
Igloss	1.9	3.8	1.6
SiO ₂	32.5	55.30	33.7
Al ₂ O ₃	16.0	27.90	10.1
Fe ₂ O ₃	5.5	6.40	10.2
CaO	38.3	2.60	34.8
MgO	3.7	2.70	5.1
MnO	0.1	—	0.1
Na ₂ O	—	0.72	—
K ₂ O	—	0.48	—
SO ₂	—	—	—

	シリカヒュームA	シリカヒュームB	シリカヒュームC	シリカヒュームD
Igloss	2.1	3.4	1.5	2.3
SiO ₂	91.4	82.3	87.0	89.0
Al ₂ O ₃	0.5	0.1	0.8	0.4
Fe ₂ O ₃	1.1	1.3	4.1	1.1
CaO	0.3	1.1	0.7	0.9
MgO	1.7	0.5	0.4	1.0
MnO	0.1	—	—	—
Na ₂ O	0.80	1.00	0.64	1.20
K ₂ O	0.42	1.75	1.21	1.17
SO ₃	—	—	—	0.14

	高炉スラグ粉末A	高炉スラグ粉末B	珪 藻 土	カ オ リ ン
Igloss	0.2	1.7	9.3	1.9
SiO ₂	38.9	34.8	73.5	52.0
Al ₂ O ₃	5.0	14.6	9.7	38.8
Fe ₂ O ₃	1.5	0.8	3.9	2.2
CaO	47.1	41.5	0.2	0.1
MgO	6.2	5.0	1.3	0.3
MnO	0.3	0.7	0.1	—
Na ₂ O	—	0.26	0.91	0.21
K ₂ O	—	0.38	1.59	0.44
SO ₃	—	—	—	—

表4-2(b) ポゾラン材料の比表面積（BET法）

	比表面積 (m ² /g)
シリカヒューム A	15
シリカヒューム B	20
シリカヒューム C	20
シリカヒューム D	13
普通ポルトランドセメント	1

	比表面積 (m ² /g)
珪 藻 土	24
500℃ 焼成珪藻土	26
1000℃ 焼成珪藻土	17
カ オ リ ン	40
700℃ カ オ リ ン	40

	比表面積 (m ² /g)
フライアッシュ A	1
フライアッシュ B	2
フライアッシュ C	1
高炉スラグ粉末 A	3
高炉スラグ粉末 B	1

表4-3 ポゾラン材料のアルカリ量（等価Na₂O量：Na₂O+0.658 K₂O）
（％）

	全アルカリ量	有効アルカリ量	水溶性アルカリ量
フライアッシュA	0.00	—	—
フライアッシュB	1.04	0.57	0.09
フライアッシュC	4.70	—	—
高炉スラグ粉末A	0.59	—	0.01
高炉スラグ粉末B	0.51	0.45	0.004
珪藻土	1.48	0.05	0.12
500℃焼成珪藻土	1.95	—	—
1000℃焼成珪藻土	1.90	0.28	0.07
カオリン	0.50	0.13	0.04
700℃焼成カオリン	0.70	0.04	0.01
シリカヒュームA	2.39	0.50	0.36
シリカヒュームB	2.15	1.00	0.35
シリカヒュームC	1.44	0.63	0.16
シリカヒュームD	1.97	0.89	0.46

全アルカリ量：JIS R5202 および セメント協会標準方法

水溶性アルカリ量：ASTM C-114

有効アルカリ量：ASTM C-311

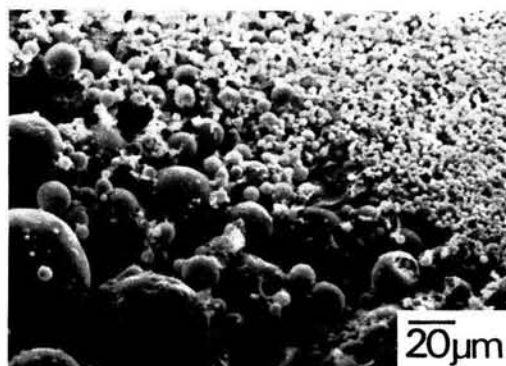


写真4-1 フライアッシュBのSEM像

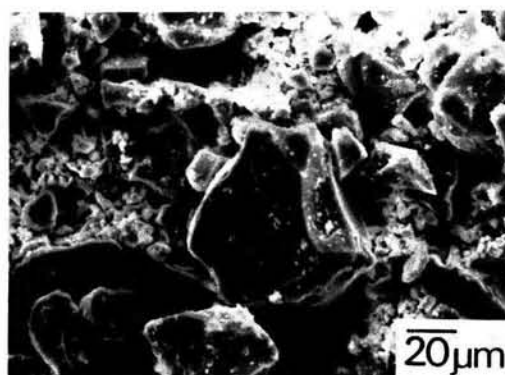


写真4-2 高炉スラグ粉末BのSEM像

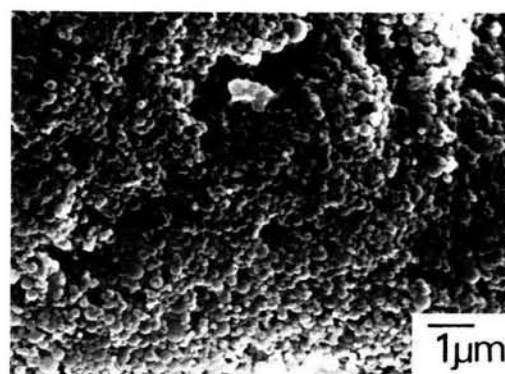


写真4-3 シリカヒュームAのSEM像

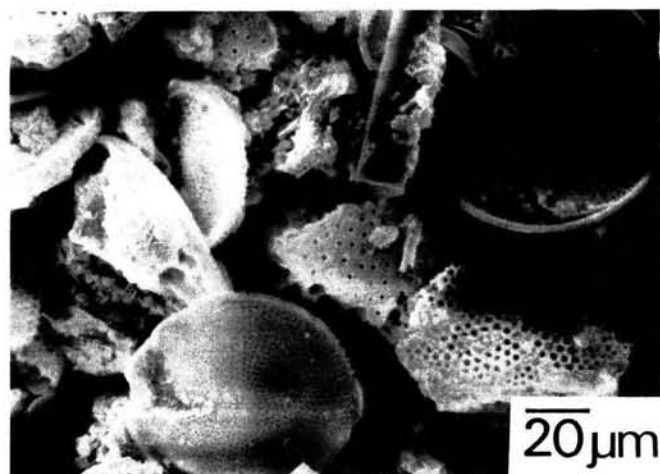


写真4-4 珪藻土のSEM像

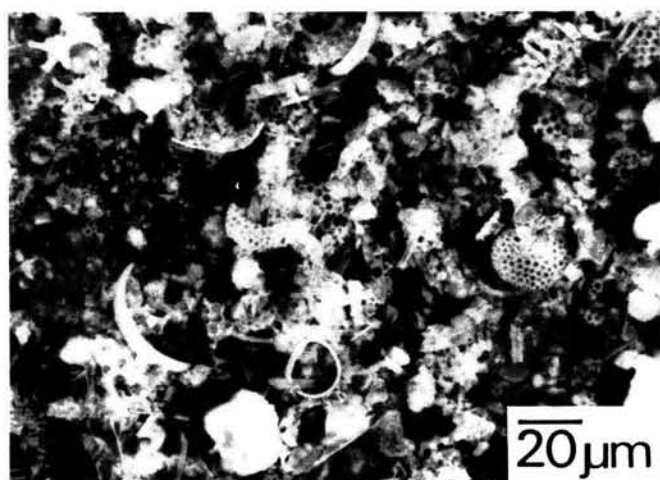


写真4-5 焼成珪藻土(焼成温度1,000℃)のSEM像

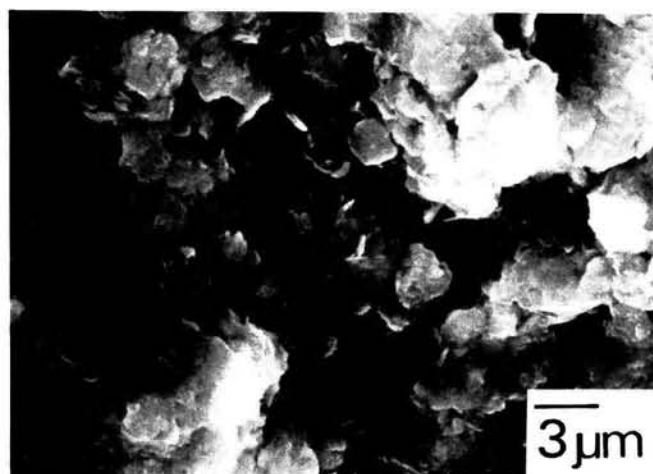


写真4-6 カオリン粘土のSEM像

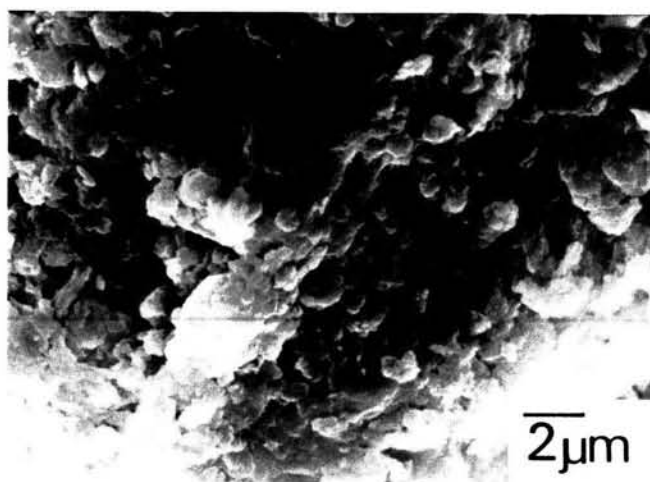


写真4-7 焼成カオリン粘土(焼成温度700℃)
のSEM像

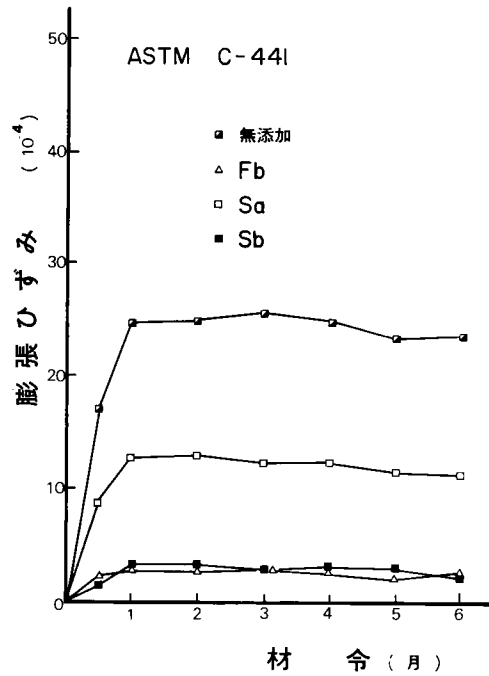


図4-2 ASTM試験結果

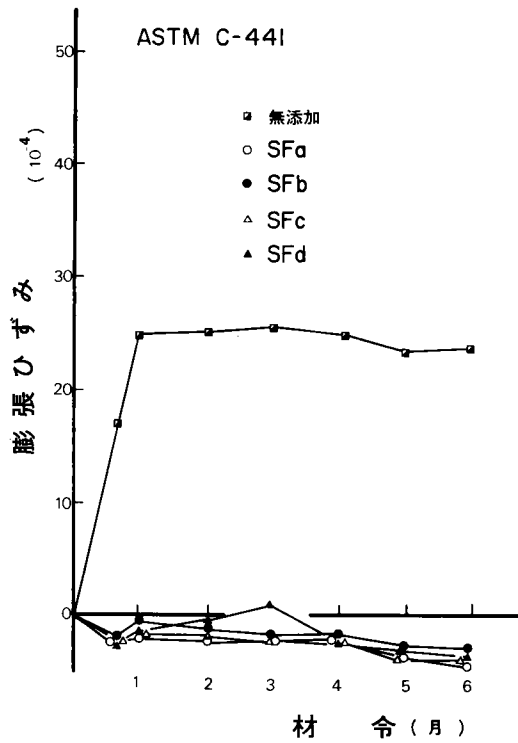


図4-3 ASTM試験結果

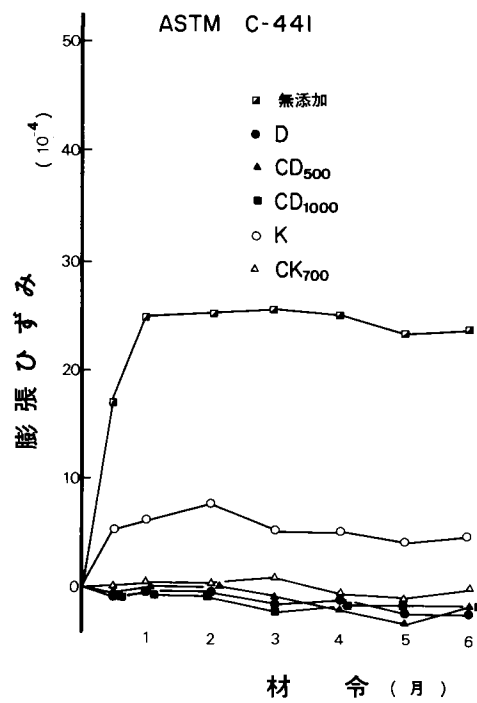


図4-4 ASTM試験結果

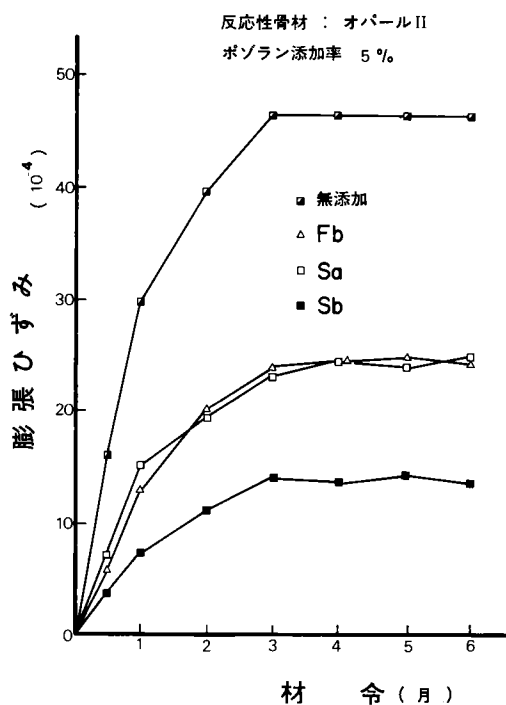


図4-5 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ボゾラン添加率5%)

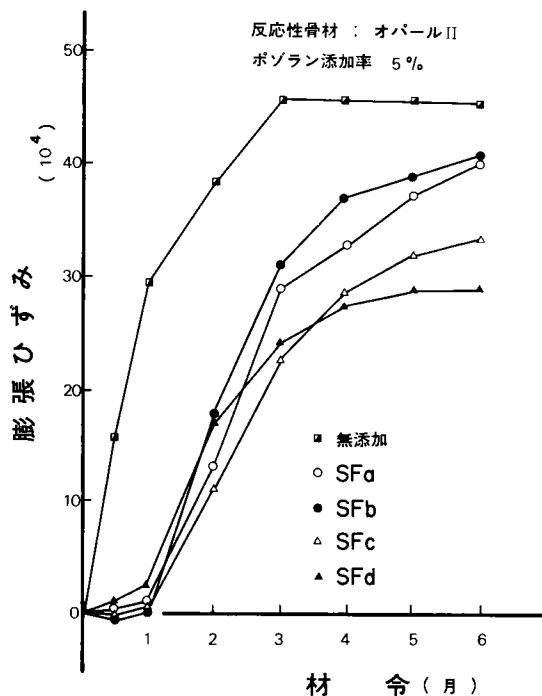


図4-6 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ボゾラン添加率5%)

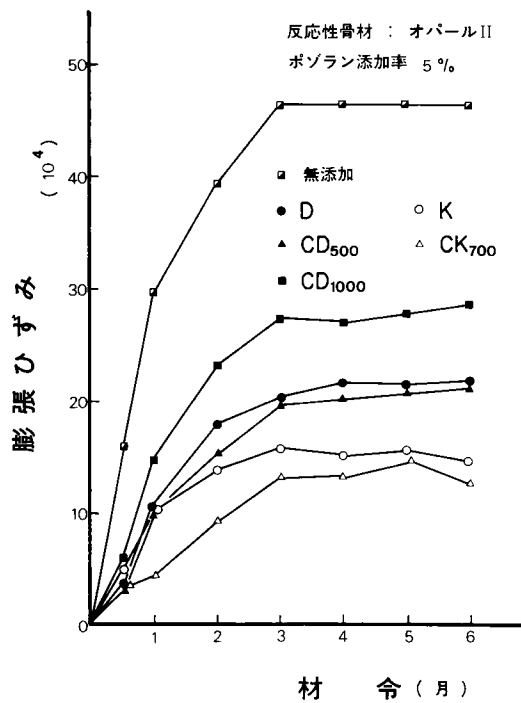


図4-7 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ボゾラン添加率5%)

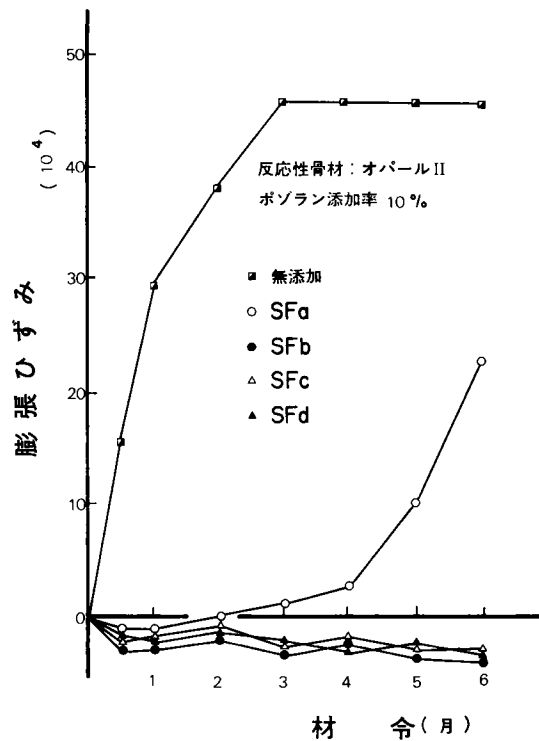


図4-8 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ボゾラン添加率10%)

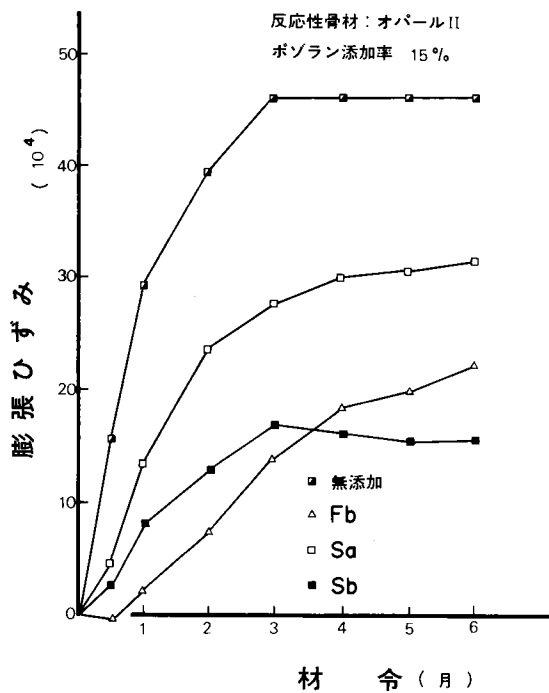


図4-9 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率15%)

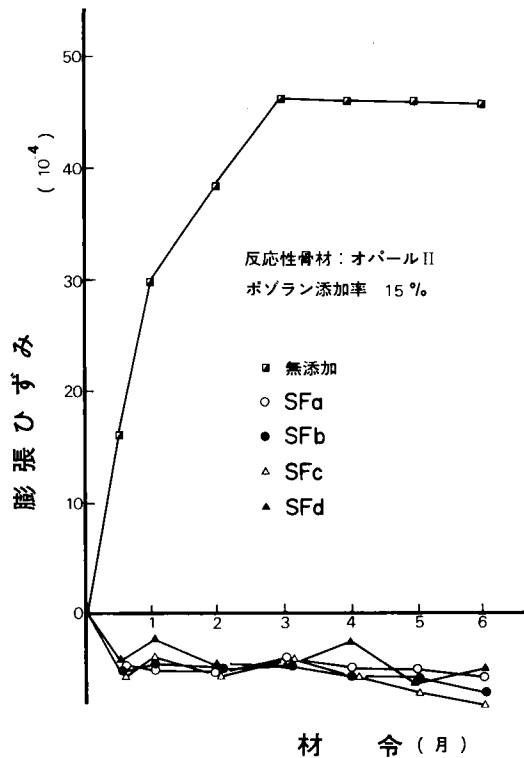


図4-10 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率15%)

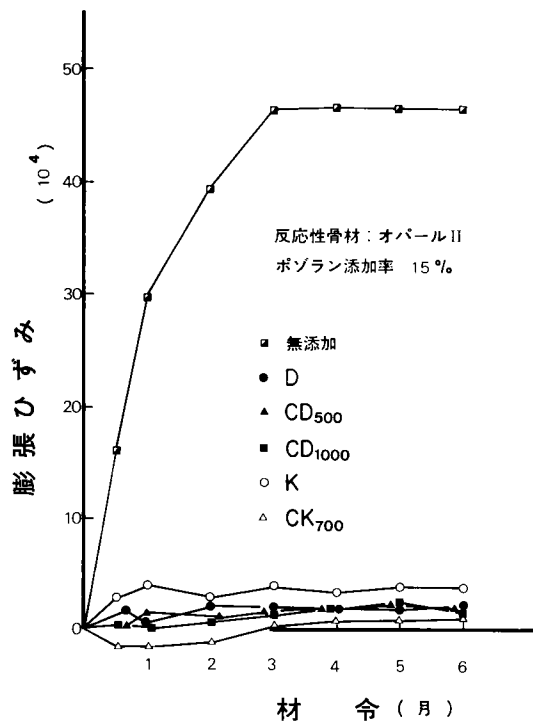


図4-11 オパールⅡを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率15%)

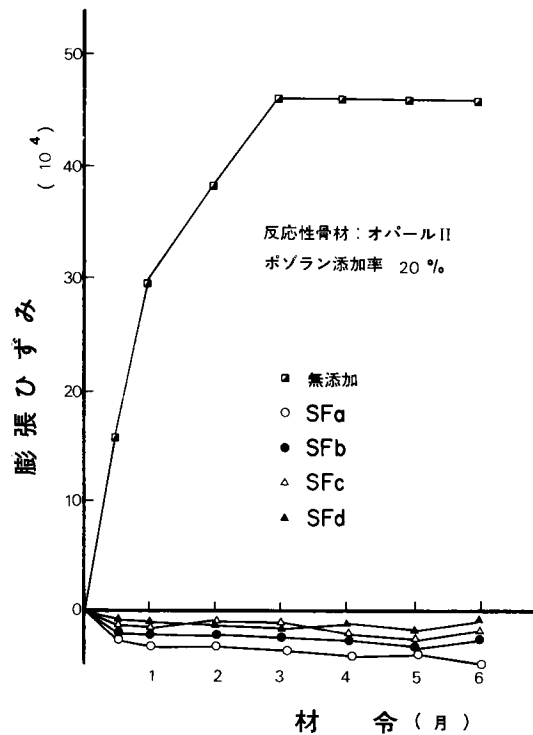


図4-12 オパールⅡを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率20%)

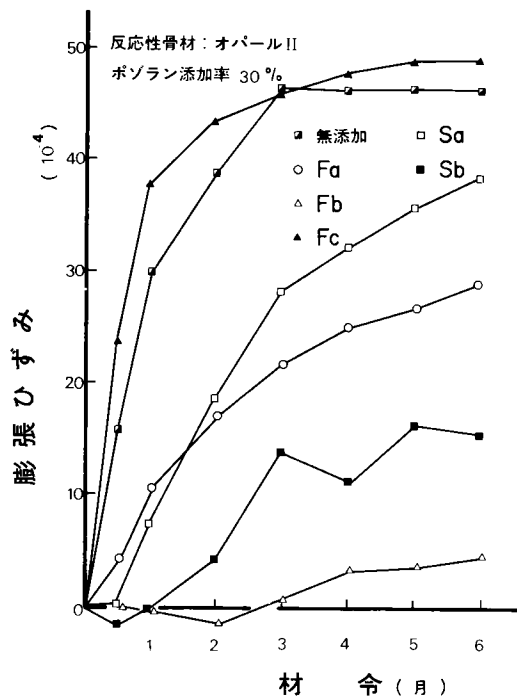


図4-13 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ボゾラン添加率30%)

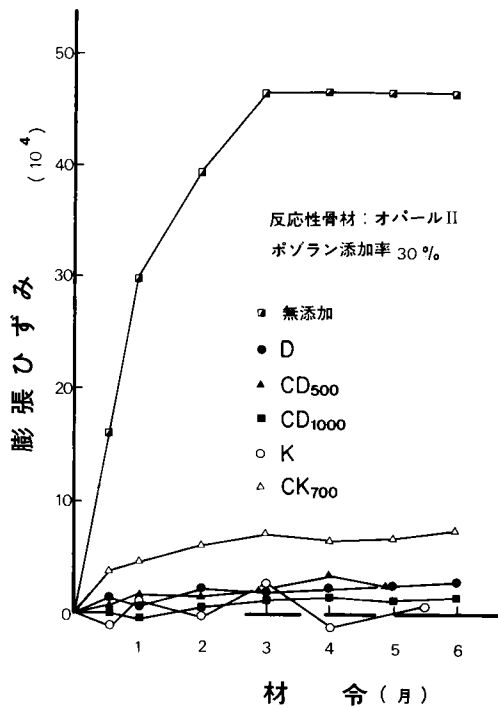


図4-14 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ボゾラン添加率30%)

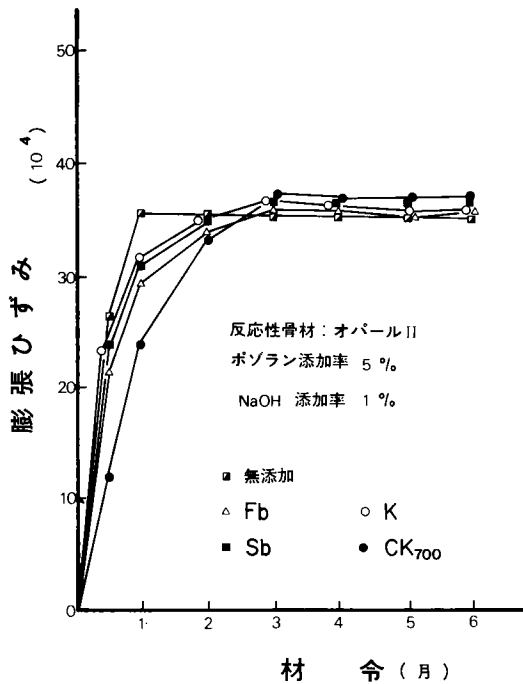


図4-15 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率5%)

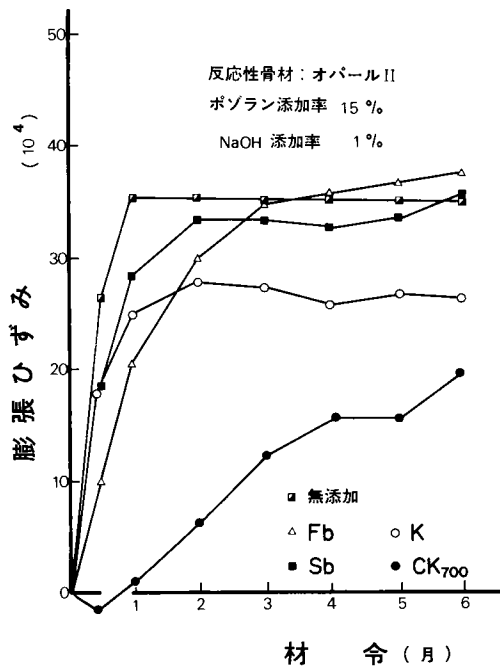


図4-16 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率15%)

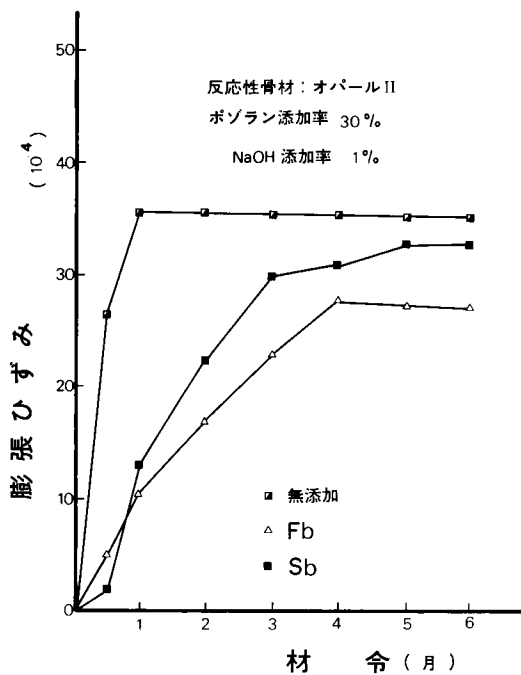


図4-17 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率30%)

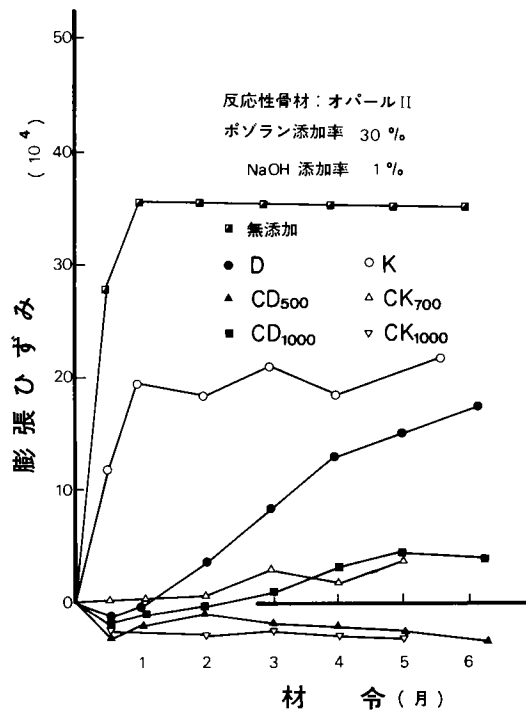


図4-18 オパールIIを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率30%)

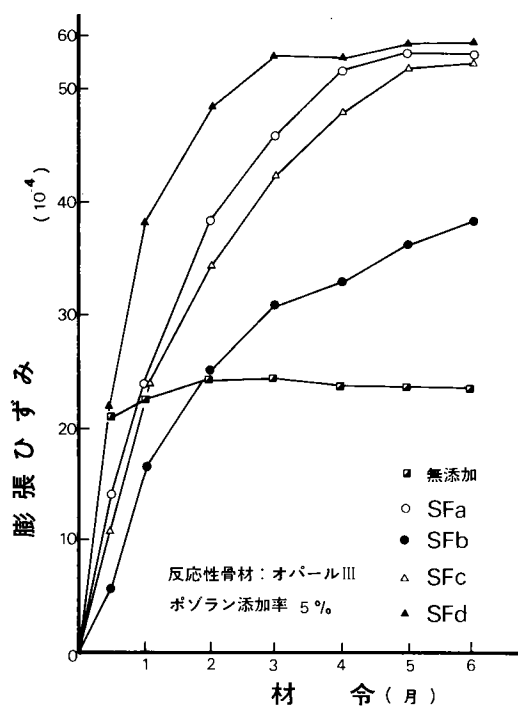


図4-19 オパールⅢを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率5%)

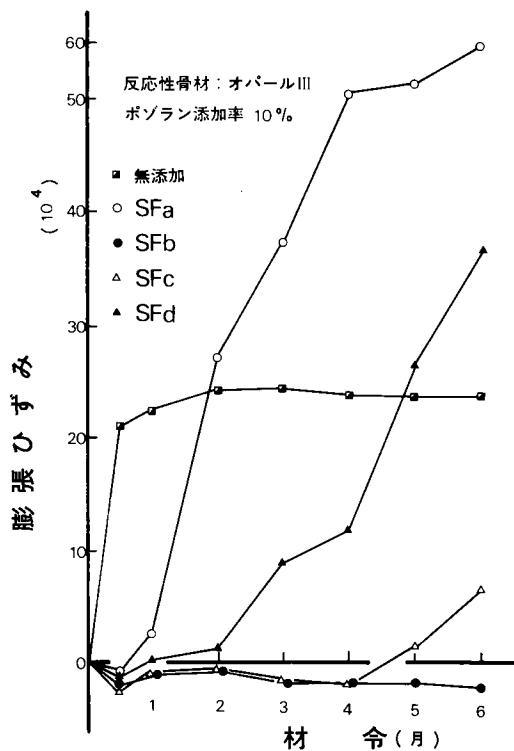


図4-20 オパールⅢを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率10%)

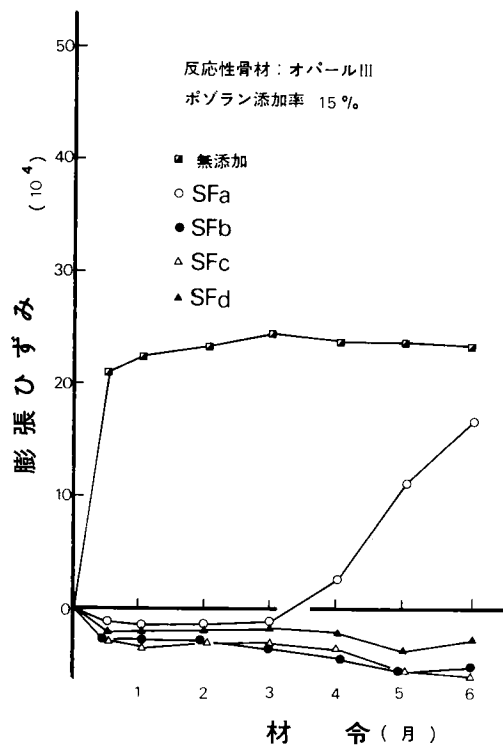


図4-21 オパールⅢを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率15%)

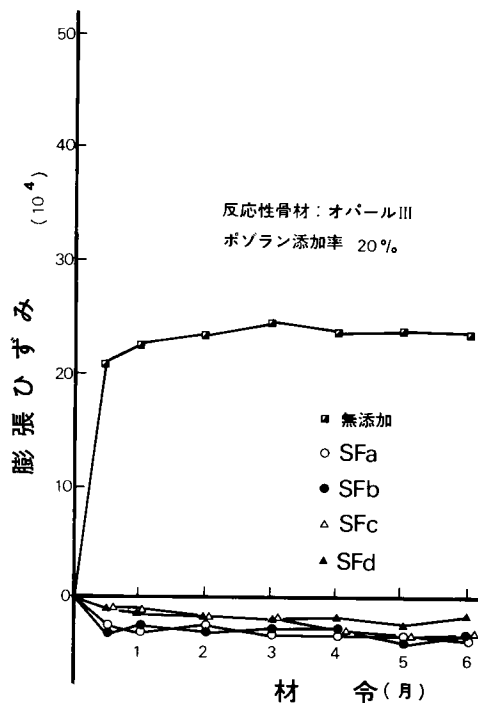


図4-22 オパールⅢを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率20%)

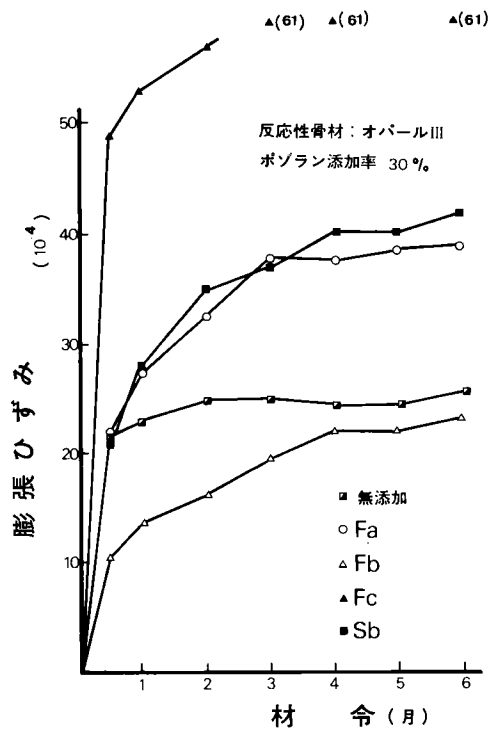


図4-23 オパールⅢを用いたモルタルの膨張量曲線
(ポゾラン添加率30%)

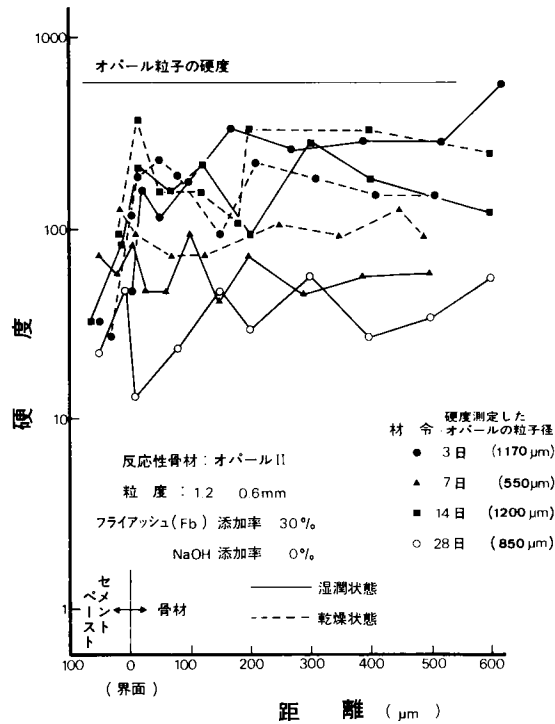


図4-24 オパール粒子内部の硬度分布

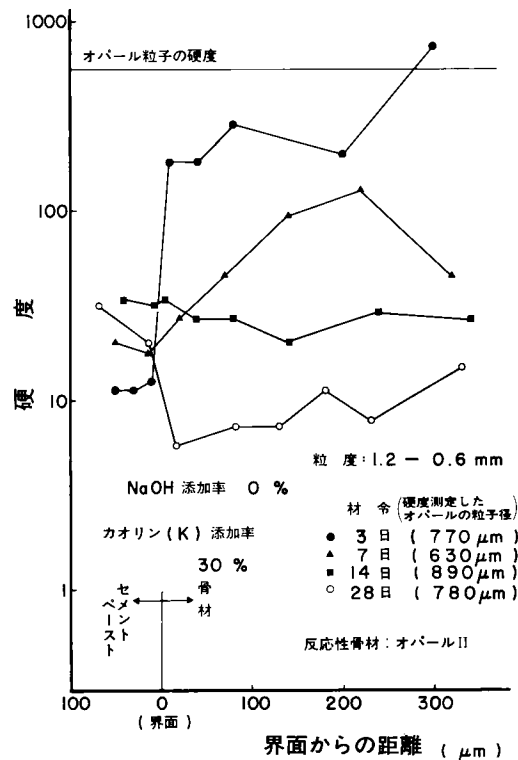


図4-25 オパール粒子内部の硬度分布

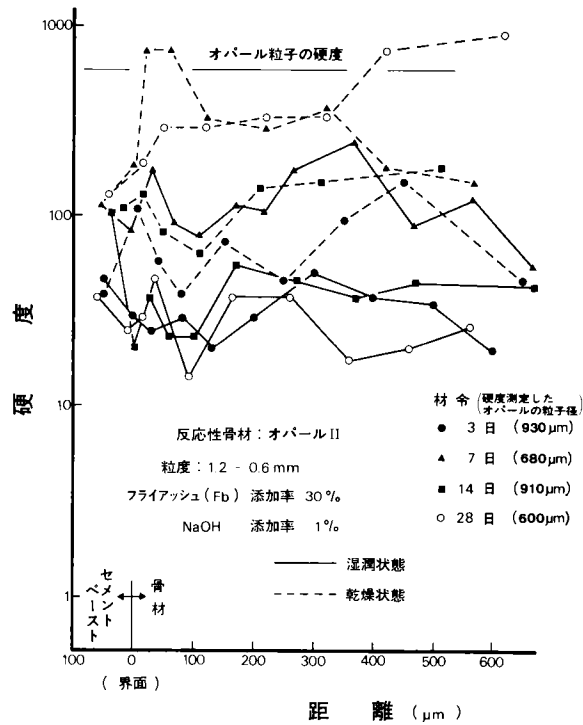


図4-26 オパール粒子内部の硬度分布

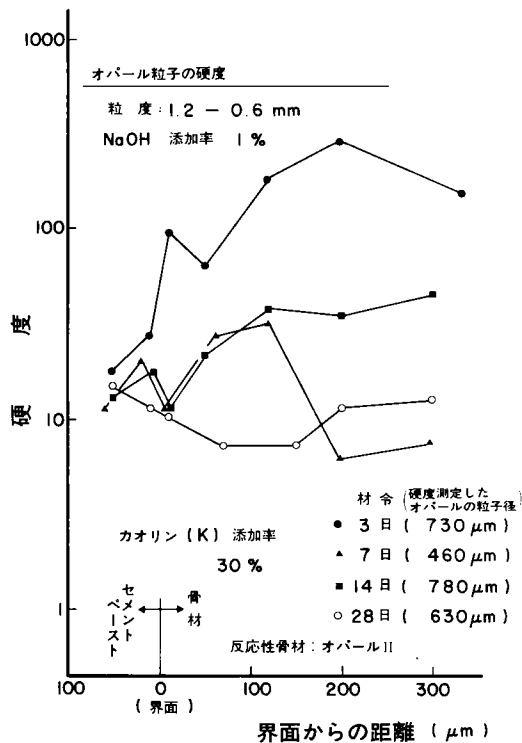


図4-27 オパール粒子内部の硬度分布

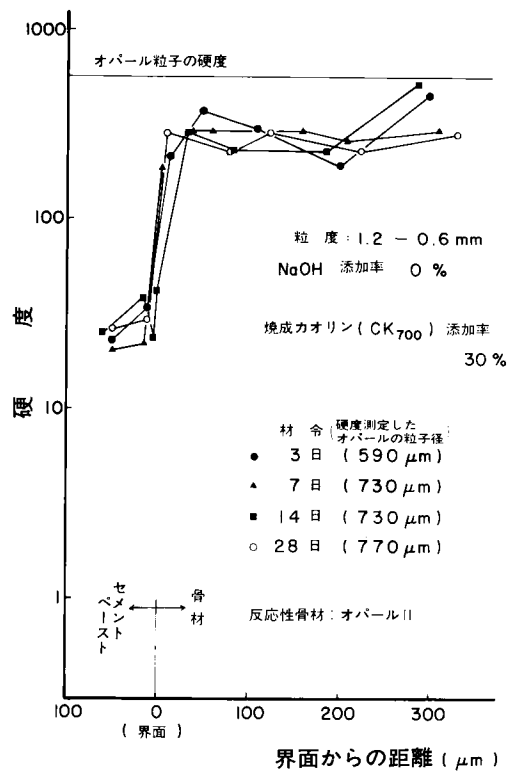


図4-28 オパール粒子内部の硬度分布

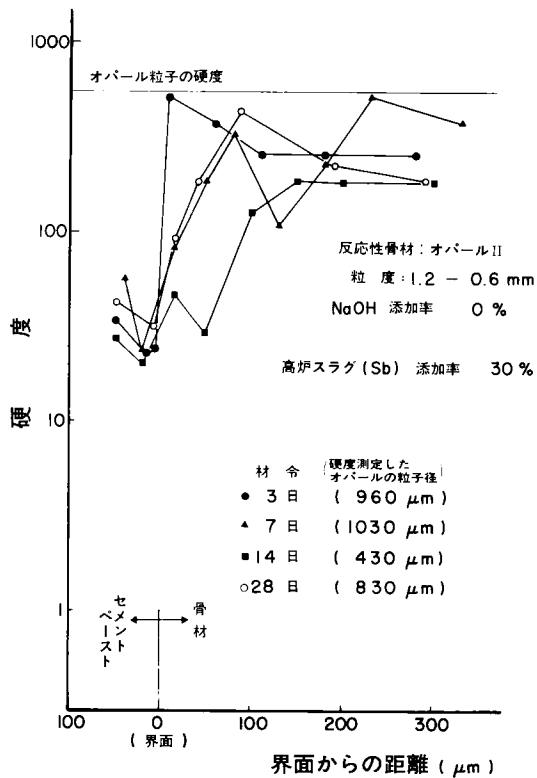


図4-29 オパール粒子内部の硬度分布

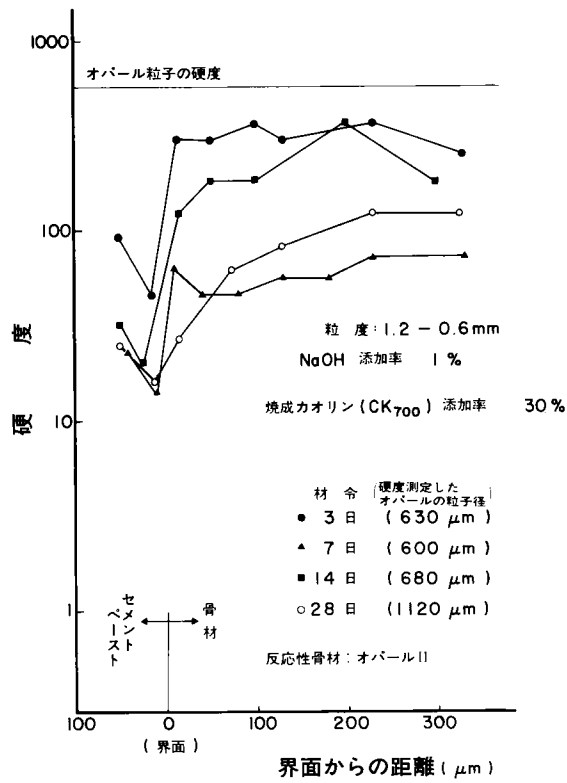


図4-30 オパール粒子内部の硬度分布

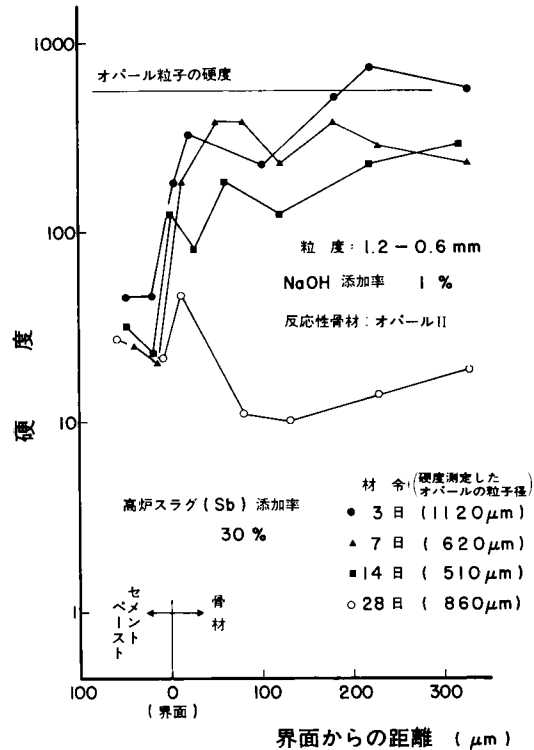


図4-31 オパール粒子内部の硬度分布

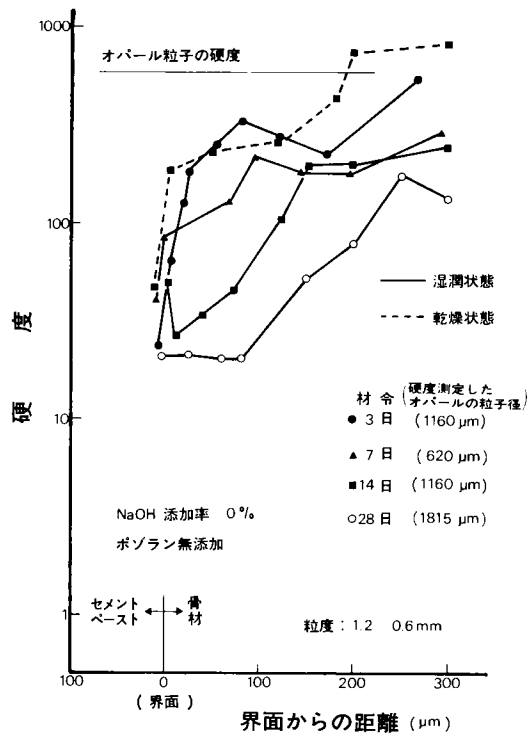


図4-32 オパール粒子内部の硬度分布

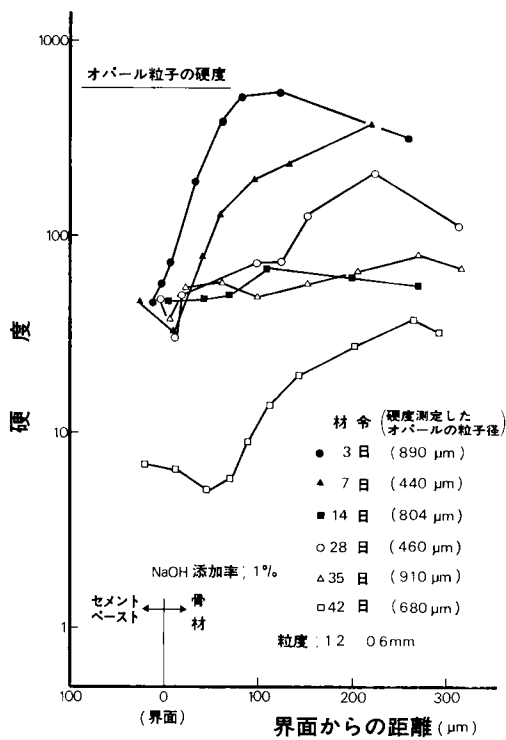


図4-33 オパール粒子内部の硬度分布

反応性骨材：オパールII

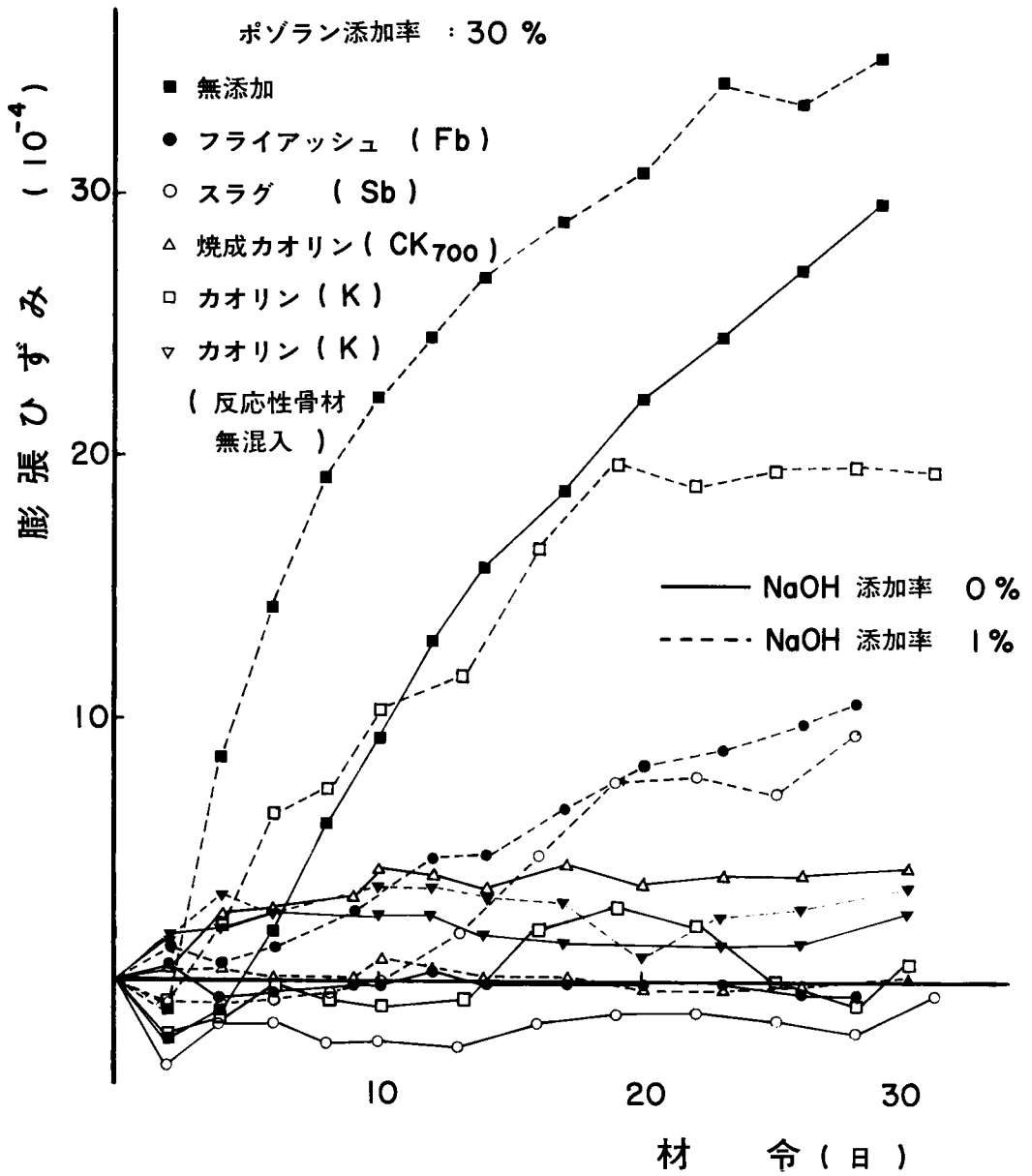


図4-34 各種モルタルの膨張量曲線

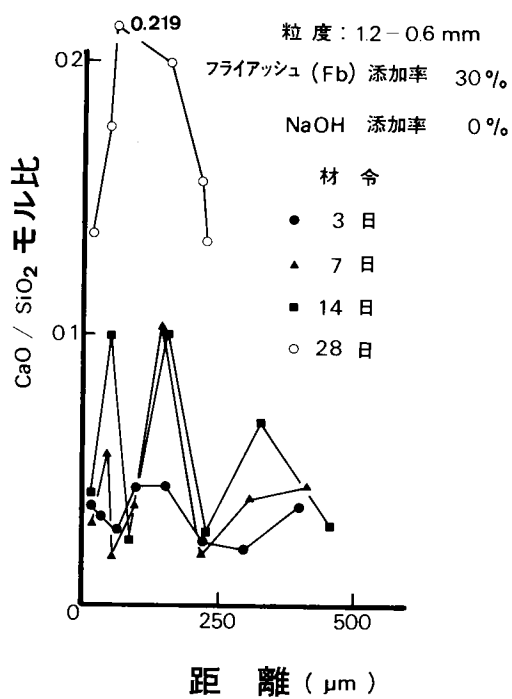
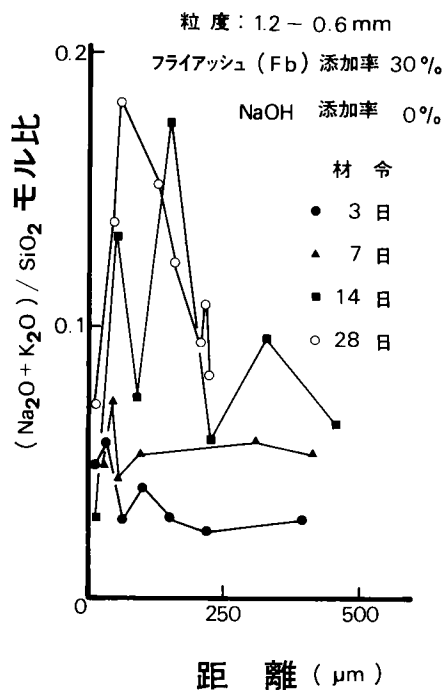


図4-35 オパール粒子内部の(Na₂O + K₂O)/SiO₂ 及びCaO/SiO₂モル比の分布

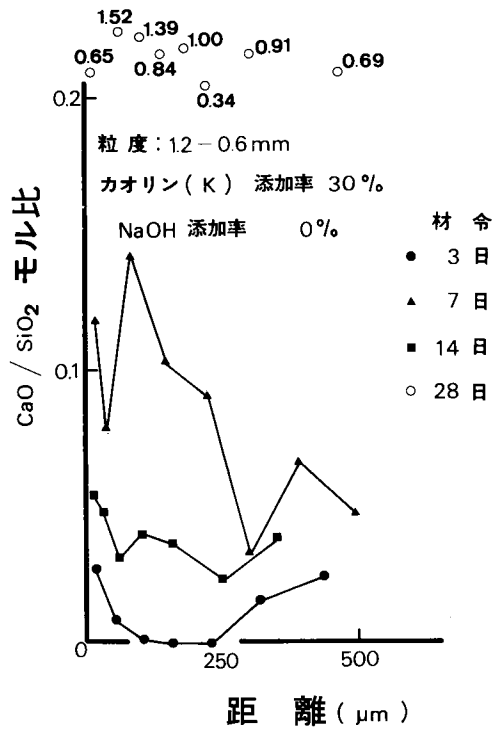
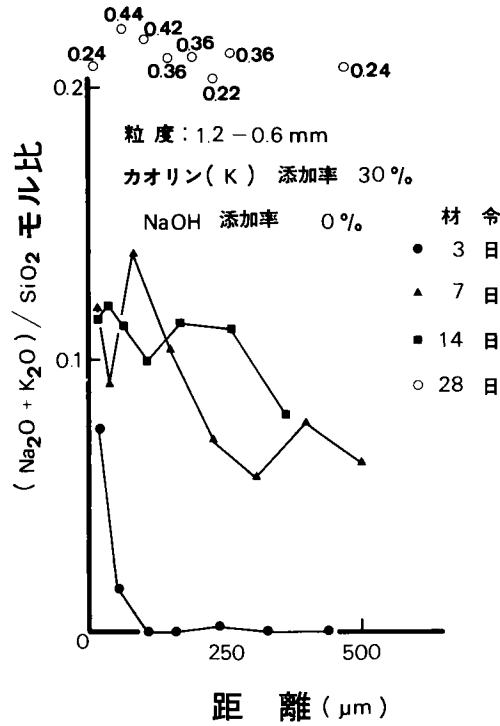


図4-36 オパール粒子内部の $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ 及び CaO/SiO_2 モル比の分布

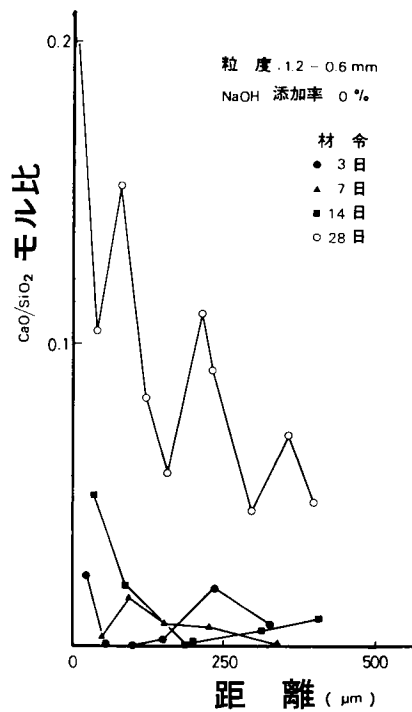
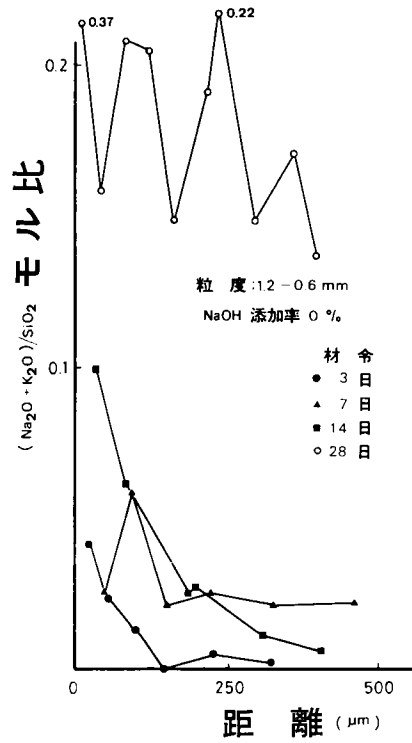


図4-37 オパール粒子内部の $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ 及び CaO/SiO_2 モル比の分布

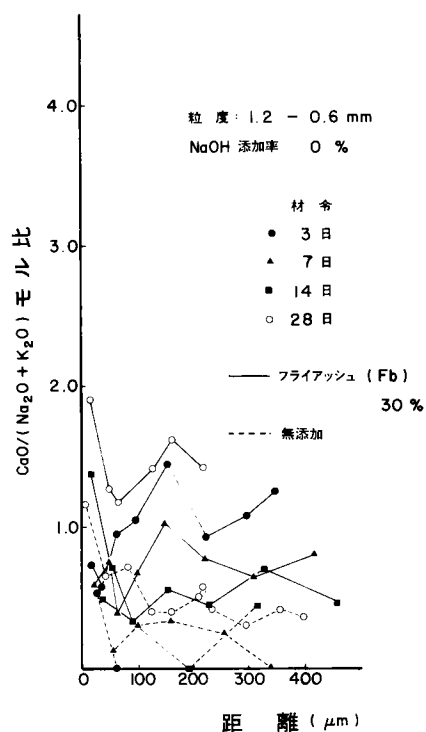


図4-38 オパール粒子内部の $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ モル比の分布

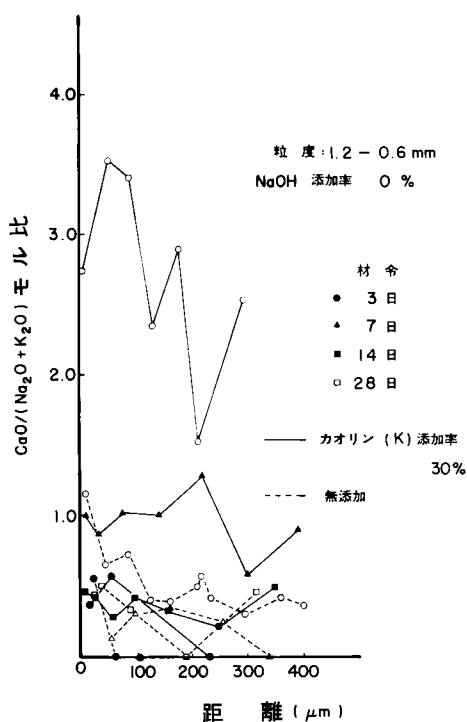


図4-39 オパール粒子内部の $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ モル比の分布

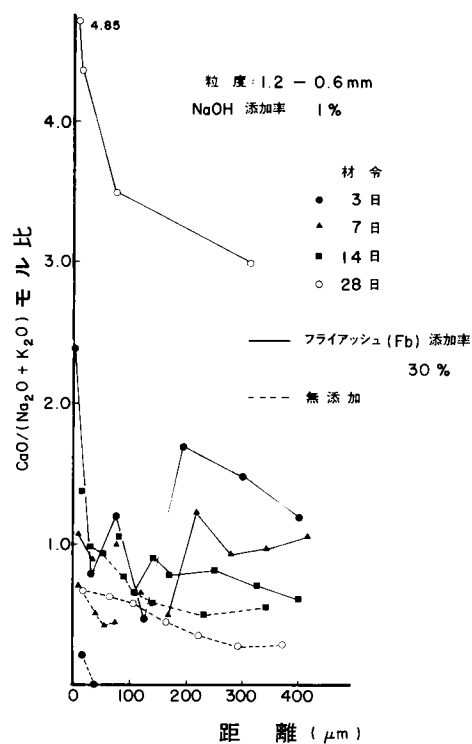


図4-40 オパール粒子内部の $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ モル比の分布

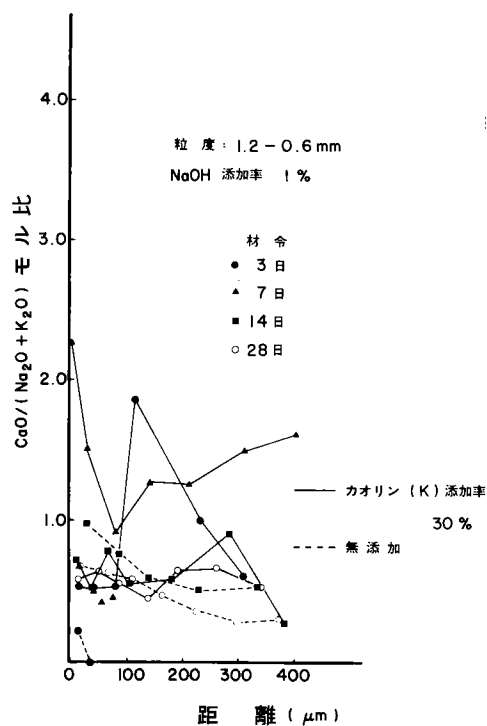


図4-41 オパール粒子内部の $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ モル比の分布

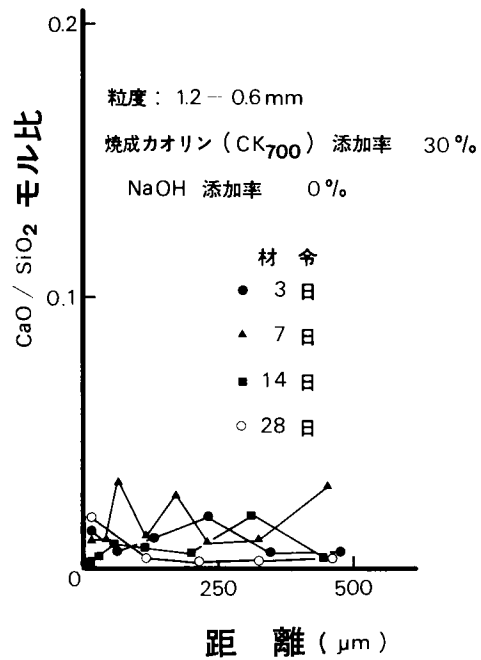
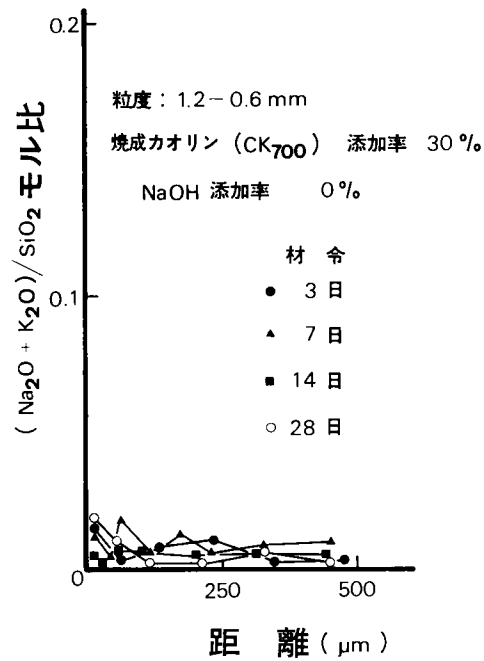


図4-42 オパール粒子内部の $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$
 及び CaO/SiO_2 モル比の分布

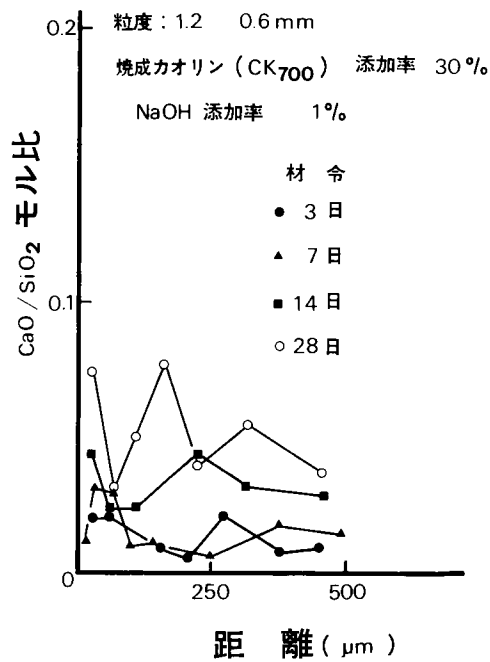
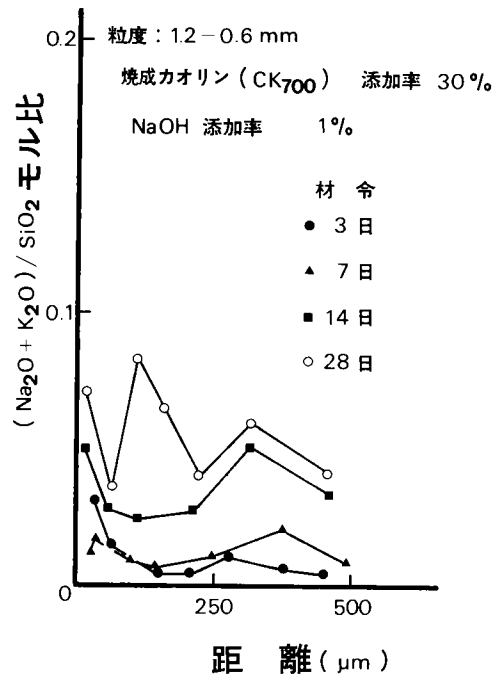


図4-43 オパール粒子内部の($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) / SiO_2
 $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ モル比の分布

粒度：1.2 — 0.6 mm

NaOH 添加率 1 %

焼成カオリン (CK₇₀₀) 添加率 30 %

材 令

● 3 日

▲ 7 日

■ 14 日

○ 28 日

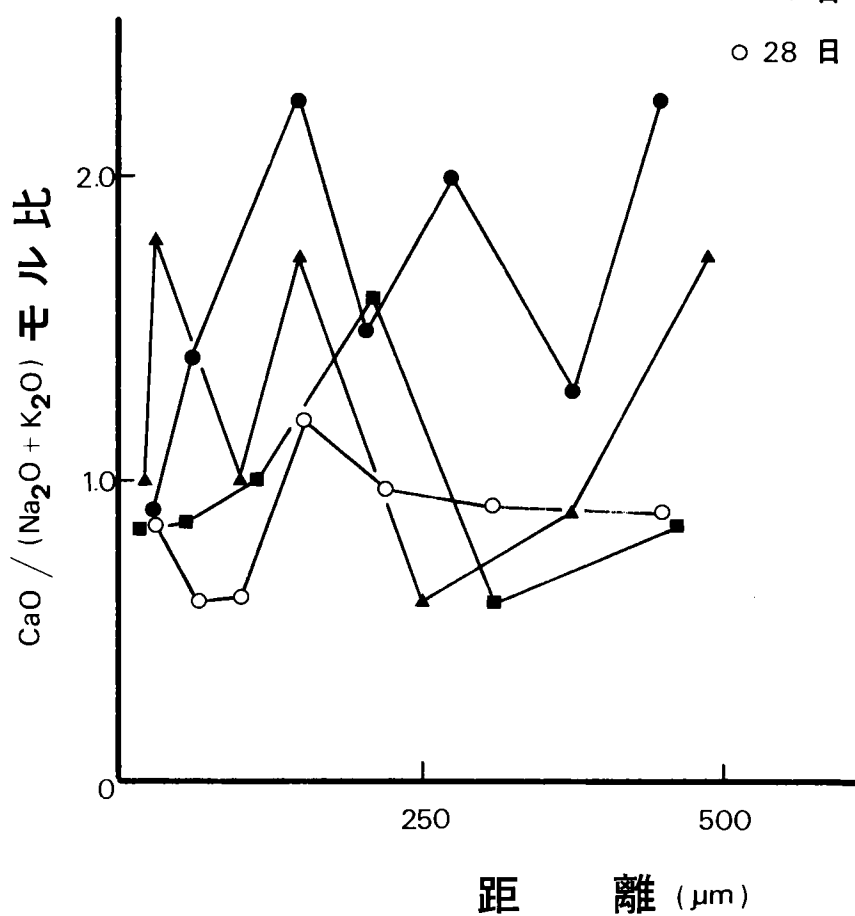


図4-44 オパール粒子内部のCaO/(Na₂O+K₂O)モル比の分布

表4-4 ポゾラン材料のアルカリ反応性

	アルカリ減少量	溶出シリカ量
フライアッシュ ; Fb	311 mM/l	10 mM/l
高炉スラグ ; Sb	133	12
カオリン ; K	434	0
焼成カオリン ; CK ₇₀₀	745	7

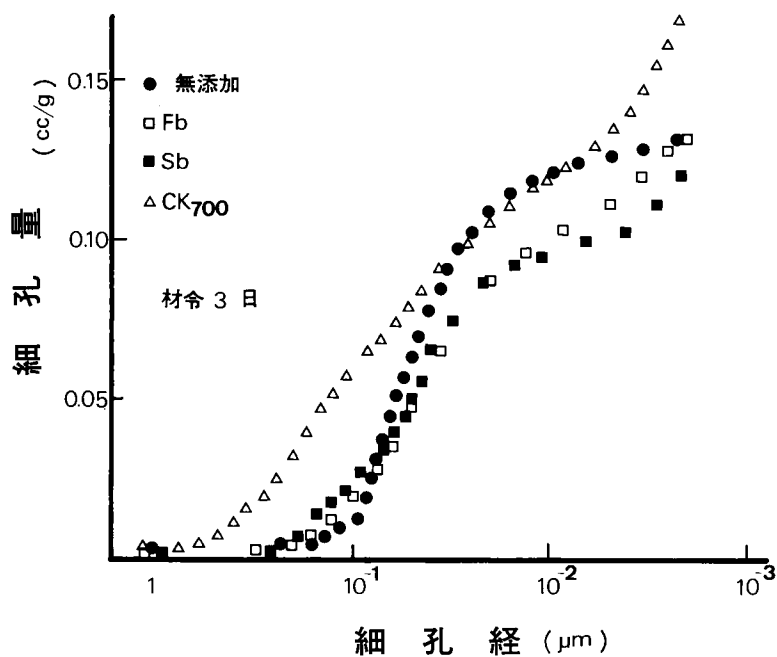


図4-45 各種セメントペーストの細孔径分布
(ポゾラン添加率30%)

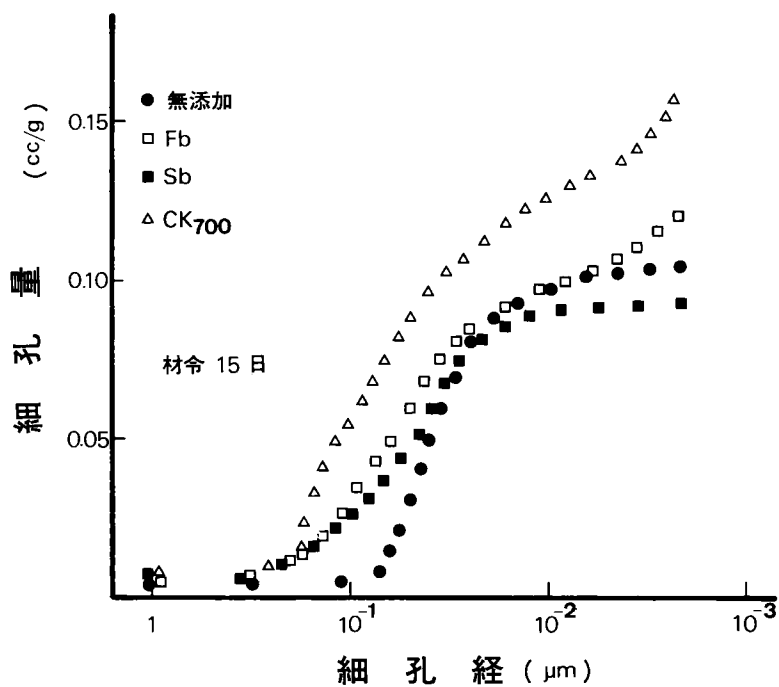


図4-46 各種セメントペーストの細孔径分布
(ポゾラン添加率30%)

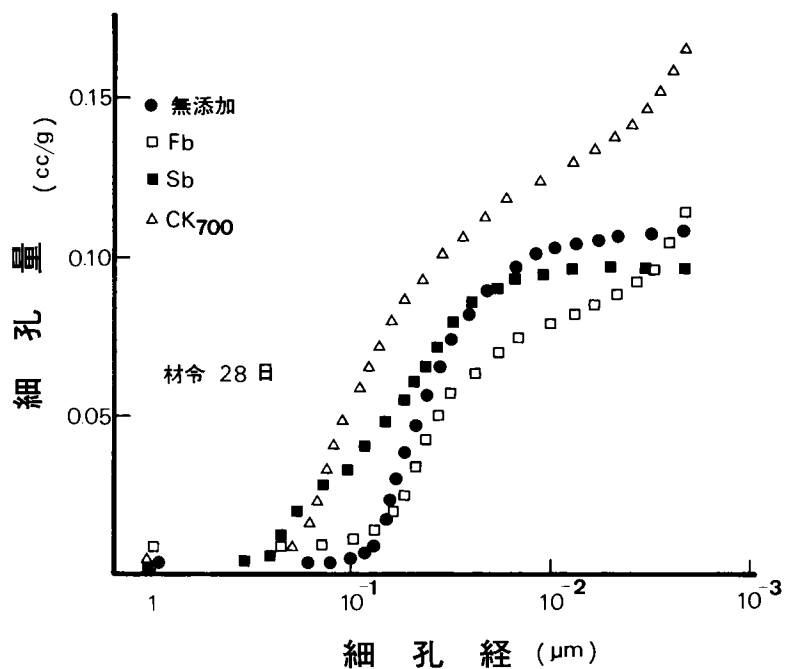


図4-47 各種セメントペーストの細孔径分布
(ポゾラン添加率30%)

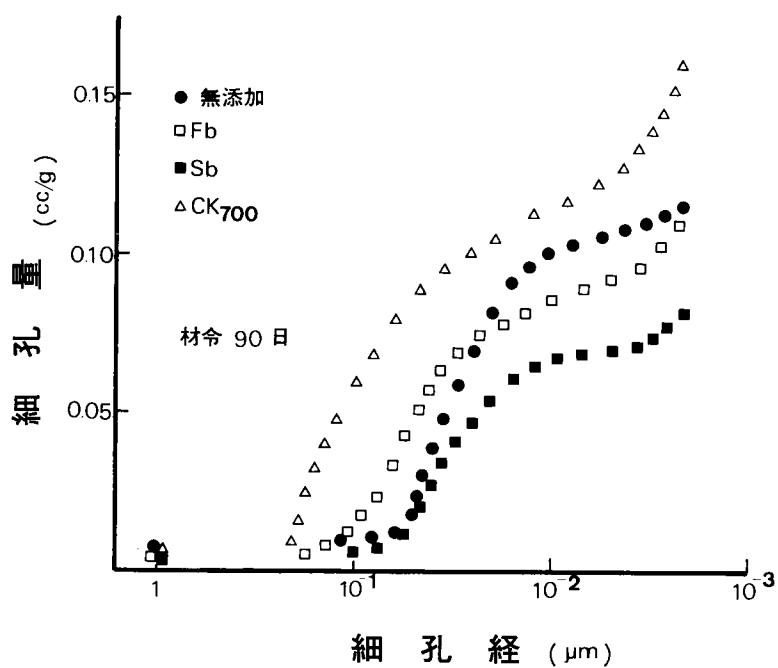


図4-48 各種セメントペーストの細孔径分布
(ポゾラン添加率30%)

第 5 章 結 論

我国でも、最近コンクリート構造物の劣化の原因として大きな問題になっているアルカリ・シリカ反応に関しては、その研究の歴史が比較的長いにもかかわらず不明な点が数多く残っているようである。したがって、本研究はアルカリ・シリカ反応に関する基本的な問題の解明のみならず、アルカリ・シリカ反応の防止対策の 1 つとして有力視されているボゾラン材料の使用法の確立のために明らかにされなければならない問題について一連の実験的に研究を実施したものである。

以下に本研究により得られた結果を総括するとともに、今後の問題点についても述べることによって本論文の結論とする。

本論文では、まず第 1 章においてアルカリ・シリカ反応がコンクリート構造物の劣化の原因として重要視されている背景について概説するとともに、本研究の目的について明らかにした。

第 2 章では、複雑なアルカリ・シリカ反応の機構を解明するために EDXA 分析及び微小硬度測定によってセメントペーストマトリックス中のオパール粒子内部の反応生成物の化学組成及びアルカリ・シリカ反応の進行過程を明らかにするとともに、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張特性との関係を検討した。

セメントマトリックス中のオパール粒子内部の微小硬度測定によって、もとのオパール粒子の硬度より小さい硬度を示す軟化領域の存在が認められた。そして、本実験において使用した密実なオパール粒子（吸水率；1.79%）では、この軟化領域はセメントペーストとの界面から粒子内部に向かって拡大することが認められ、アルカリ・シリカ反応が Powers 及び Steiner の内部進行説と同様の反応過程を示すことが明らかになった。しかし、オパール粒子における軟化の進行割合は、オパール粒子の粒径及び細孔溶液中のアルカリ濃度によって異なり、材令 1 月程度においてはオパール粒子の粒径が大きい場合界面近傍部分のみが液状化し、粒径が小さくなると粒子全体が液状化することがわかった。そして、このようなオパール粒子の軟化は、EDXA 分析の結果からセメントペーストとの界面より Na 及び K が侵入することによって生じることが明らかになるとともに、吸水量によっても影響される。また、Ca の侵入もかなり初期材令から認められるが、大きい粒子径の

オパールではアルカリ（Na,K）に比べてカルシウム（Ca）の侵入量が少ない。しかし、粒子径が小さくなると高Ca含有アルカリ・シリカゲルが生成されることがわかった。

さらに、このような微小硬度測定及びEDXA分析の結果とそれぞれ相当するモルタルにおけるアルカリ・シリカ膨張量の関係を考慮すると、アルカリ・シリカ反応による膨張はオパール粒子の軟化がある程度進行した後、さらに多量のアルカリ、カルシウム及び水の侵入によって増大することが明らかになったが、各モルタルの膨張量の差異は生成ゲルの化学組成よりむしろ生成されるゲル量に依存することが推測された。しかし、これらのことは比較的短期間（材令 1 ヶ月程度）における実験結果から導かれたものであり、さらに長期間にわたる実験が必要である。

第 3 章では、アルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張特性を明らかにするため 2、3 の実験的検討を加えた。まず、モルタル中のアルカリ量と多孔質なオパール骨材の粒径及び混入量別に作成したモルタルの膨張量の関係について検討した。そして、多孔質（吸水率；15.39%）及び密実な（吸水率；1.79%）2 種類のオパール骨材含有モルタルにおいて ASTM 規格では把握できない初期材令（材令 1 ヶ月程度）におけるモルタルの膨張過程について検討した。さらに、前述の 2 種類のオパール骨材について内部空隙も含めた比表面積を測定し、アルカリ・シリカ膨張に及ぼす反応性骨材の粒径の影響について反応性骨材の比表面積の差異に着目して検討した。

そして、従来報告例が極めて少ないアルカリ・シリカ反応による反応生成物の形態とモルタル膨張特性の関係について明らかにするため、多孔質及び密実な 2 種類のオパール骨材を用いて、それぞれ粒径の異なる 4 種類のオパール粒子（粒子径範囲 5-2.5mm, 1.2-0.6mm, 0.3-0.15mm 及び 0.074mm 以下）と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液に 7～28 日材令におけるモルタルの細孔溶液中のアルカリイオン濃度に相当する NaOH を添加して作成したモデル溶液との反応生成物の形態を走査型電子顕微鏡によって観察し、多孔質オパール粒子（オパール I）における反応生成物の形態と各反応系における $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が相当するモルタルの膨張量との関係について若干の考察を加えた。

アルカリ・シリカ膨張に及ぼすアルカリ量の影響は大きくて、NaOH の添加（セメントに対する重量百分率で 2.0% まで）によってモルタル中のアルカリ量が増加するとモルタルの膨張量が大きくなるとともにベシマム量が変わる。とくに、反応性骨材量が比較的多く（混入量 50%）、NaOH 添加率 2.0% のようにアルカリ及び水酸基イオン濃度が高い場合膨張量が非常に大きくなる。さらに、反応性骨材の粒度によってもモルタル膨張に

及ぼすアルカリ量の影響割合が異なり、比較的細かい反応性骨材を含んだモルタルの膨張量が大きいたことが明らかになった。しかし、モルタル中の反応性骨材が少ない場合にはNaOH添加率の増大とともに膨張量は大きくなり、ある値以上の範囲ではNaOH添加量の増加とともに膨張量は減少する。これは、長期材令における多孔質オパール含有モルタルの膨張量は、2章において得られた結果と異なり反応生成物の組成にも関係していることを示しているものと思われる。

また、本実験で得られたモルタルの初期膨張特性においては反応性骨材の粒径の相違が膨張の進行割合に大きく影響する。すなわち、反応性骨材の粒径が大きく（粒子径範囲5-2.5mm）、モルタル中のアルカリ及び水酸基イオン濃度が低い場合において、数日間にわたりモルタルは収縮している。しかし、ひびわれの発生時期には大差ない。このような差異は、反応性骨材の比表面積の相違が大きく影響するものと思われる。さらに、モルタル中のアルカリ量にともなう膨張量の変化を考慮するとモルタルの膨張は使用する反応性骨材の比表面積及び細孔溶液中のアルカリ及び水酸基イオン濃度の両方に影響することが推察される。さらに、長期材令（材令；5～6ヶ月）におけるモルタルの膨張においても反応骨材の種類にかかわらず骨材の内部及び外部表面積を含めた比表面積が $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度まで骨材の比表面積に比例して大きくなる。そして、この値以上に比表面積が大きくなると短期間（材令1ヶ月程度）でアルカリ・シリカ間の反応が進み、アルカリ成分が消費されると同時に水酸基イオン濃度が減少しアルカリ・シリカ反応速度が低下するために膨張量が小さくなるものと考えられる。しかし、本実験において得られた反応性骨材の比表面積とモルタルの膨張量の関係は、モルタル中の反応性骨材の混入量が10%と少ない場合であり、反応性骨材量が多い場合にも適用できるかどうかは今後の研究課題であろう。

各反応系において観察されたアルカリ・シリカ反応生成物の形態は、骨材の種類、粒径及びモデル溶液中のナトリウムイオン濃度の相違によって異なることが明らかになった。そして、多孔性のオパール骨材に関して観察された反応生成物の形態とモルタルの膨張特性との間にある程度相関性が存在する。とくに、粒径及びアルカリ量の変化にともなう膨張量の変化には反応生成物の形態が影響するものと推測されるが、本実験における反応系とモルタルの膨張試験の養生条件の相違により全ての反応性骨材に対して明らかにできなかった。

第4章では、ポゾランによるアルカリ・シリカ反応の防止機構を明らかにするため2、3の実験的検討を加えた。まず、2種類のオパール質骨材（多孔質；吸水率4.93%及び密

実；吸水率1.79％）を使用し，数種類のボゾラン材料を添加したモルタルの膨張特性を明らかにした。そして，2，3のボゾラン材料を添加したモルタル中の反応性骨材内部の材令にともなう微小硬度及び化学組成の変化と膨張特性の関係を明らかにするとともに，ボゾラン材料を添加したセメントペーストの細孔構造について検討し，ボゾランによるアルカリ・シリカ膨張抑制機構について2，3の考察を加えた。

本実験で用いた各種ボゾランにおいて，ASTM試験（ASTM C-441）によって同様にアルカリ・シリカ膨張抑制に有効と判定された場合でも，ボゾラン及び反応性骨材の種類，アルカリ量，ボゾランの添加量によってアルカリ・シリカ膨張抑制効果はかなり異なる。このことは，ボゾランのアルカリ・シリカ膨張抑制効果は，セメントに対する稀釈効果というよりボゾランの物理化学的性質による効果がより大きいためと考えられる。とくに，シリカヒュームの少量添加は初期材令においてアルカリ・シリカ膨張を抑制するが，ある時期急激に膨張する。さらに，アルカリ・シリカ膨張を助長させるフライアッシュもあることがわかった。また，本実験の範囲では比表面積の大きい粘土系ボゾラン材料のアルカリ・シリカ膨張抑制効果は比較的大きい。そして，一般にいわれているように粘土系ボゾランを焼成した場合その効果はさらに大きくなるが，焼成条件（焼成温度）にともなうアルカリ・シリカ膨張抑制効果の差異については本実験の範囲では明確には認められず，焼成時間の影響とともに今後に残された問題と思われる。

また，EDXA分析及び微小硬度測定によって得られた2，3のボゾラン添加モルタル中のオパール粒子内部の化学組成及び硬度分布はボゾランを添加していないモルタル中のオパール粒子の場合と異なるだけでなく，添加ボゾランの種類及びアルカリ量によっても異なる。すなわち，フライアッシュ及びカオリン粘土を添加したモルタル中のオパール粒子においては無添加モルタルの場合に比べてアルカリ・シリカ反応がより活発に進行し，高Ca含有量のゲルが生成される。一方，焼成カオリン粘土を添加したモルタル中のオパール粒子においてはアルカリ・シリカ反応がほとんど進行していないことがわかった。そして，EDXA分析及び微小硬度試験用試料に相当するモルタルの膨張は少なくとも28日材令まで同様に認められないことから，フライアッシュ及びカオリン粘土によるアルカリ・シリカ膨張の抑制は高Ca含有ゲルの生成によるものであり，焼成カオリン粘土の場合には細孔溶液中のアルカリ濃度の減少にともなうアルカリ・シリカ間の反応がほぼ抑制されたか短期間に終了してしまったものと思われる。このように，ボゾランによるアルカリ・シリカ膨張抑制機構は，ボゾランの種類によって異なることが推測された。さらに，ボゾ

ラン添加ペーストの細孔径分布からアルカリ・シリカ膨張抑制効果に及ぼすボゾラン添加によるセメントペーストの細孔構造の変化等の物理効果が影響が小さいことがわかった。

しかし、そのような結果は比較的短期における実験結果であること、焼成カオリン粘土添加モルタルの膨張量がNaOH添加の有無にかかわらず膨張量が小さいにもかかわらずモルタル中のオパール粒子内部の化学組成及び硬度分布の差異が大きいこと及び高炉スラグ粉末添加モルタルにおけるEDXA分析結果及び硬度分布が他の場合のように必ずしも関連性が認められないこと等のように本実験の範囲では説明できない点があるようである。さらに、シリカヒューム添加モルタルにおける特異な膨張特性を示し、反応性骨材の種類によっても異なる複雑なボゾランによるアルカリ・シリカ膨張抑制機構については、さらに詳細かつ長期にわたる実験研究が必要であろう。

謝

辞

本研究を実施するに際し、終始御厚情ある御指導、御鞭撻を賜わり、本論文をまとめる機会をお与えいただきました京都大学教授岡田清博士および金沢大学教授榎場重正博士、同じく教授川村満紀博士に対し衷心より深く感謝の意を表するものであります。

また、本論文をまとめる際に数々の御教示と御助言をいただいた京都大学助教授小林和夫博士に深く感謝の意を表するものであります。

また、研究の遂行上貴重な御助言及び御討議をいただいた金沢工業大学教授齊藤満博士、石川工業高等専門学校講師小泉徹氏および金沢大学助手鳥居和之氏に厚く御礼申し上げます。

さらに、実験その他御援助いただきましたアルスコンサルティングK.K大深伸尚氏、助田佐右エ門氏（当時金沢大学技官）及び金沢大学土木工学科土木材料及び建設機械学講座の卒業生諸氏に謝意を表す次第であります。